

Spurbildung in Strontiumtitanat

**genehmigte
Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt der Fakultät für Physik
Universität Duisburg-Essen**

**Tag der mündlichen Prüfung:
2. Dezember 2016**

**von
Florian Meinerzhagen**

geb. in Bottrop

21. Juni 2016

Duisburg, den 21. Juni 2016

1. Gutachterin: Prof. Dr. M. Schleberger
2. Gutachter: Dr. H. Lebius

Abstract

The aim of this work is a deeper understanding of the processes during the track formation by irradiation with swift heavy ions in the ceramic material strontium titanate. There are certain technical requirements to reach this aim. A new experimental setup with ultra high vacuum conditions has been installed for this purpose at the M1 branch of the linear accelerator in Darmstadt. It combines the possibility of irradiation by swift heavy ions under different angles of incidence with two methods of analysis, the time-of-flight spectrometry for the analysis of emitted secondary ions and secondary neutrals during irradiation, as well as scanning probe microscopy for a detailed mapping of the surface of a sample down to the nanometer scale after irradiation.

A repetition of experiments dealing with the typical formation of chains of hillocks demonstrates the operational reliability of this setup. In the process the formation of a rift in front of the chain of hillock has been observed for the first time. The length of this rift varies with the adjusted angle of incidence in analogy to the hillock formation. The missing material of the rift is linked with an emission of strontium and compounds of strontium by the time of flight spectrometry. An emission of titanium and its compounds has not been observed during the irradiation of strontium titanate. On the other hand, the emission of strontium and its compounds are linked to threshold behavior like the hillock formation. Both the hillock formation and the rift formation are discussed with reference to a thermal phase transition in the *Thermal-Spike* model and the so-called Rayleigh instability, a mass transport driven by capillary forces and a perturbation of the system. Both approaches give a plausible explanation for the observed modifications. The simulations with the *Thermal-Spike* model shows a good agreement between the length of the chains of hillocks and the melting point of the material, while the length of the rifts, that is linked with a boiling point of the material, is overestimated.

Measurements are taken on titanium dioxide, also a ceramic material, to transfer the observations and findings to a similar probe system. For this system neither a rift formation in front of the chains of hillocks nor an emission of particles by irradiation of swift heavy ions is observed, although the boiling temperature of the material can be reached.

Kurzfassung

Schnelle schwere Ionen führen in dem keramischen Material Strontiumtitanat zu Veränderungen, den sogenannten Spuren. Diese Arbeit verfolgt das Ziel, das Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse zu erweitern. Dafür müssen technische Voraussetzungen geschaffen werden, die technischen Ziele dieser Arbeit. Diese Voraussetzungen werden durch die Installation eines neuen Ultrahochvakuumaufbaus am M1-Zweig des Linearbeschleunigers in Darmstadt erfüllt. Der Aufbau kombiniert die Möglichkeit zur Bestrahlung von Proben durch schnelle schwere Ionen mit zwei verschiedenen Untersuchungsmethoden. Mit einem Flugzeitmassenspektrometer werden die bei der Bestrahlung emittierten Sekundärionen und Sekundärneutralteilchen hinsichtlich ihrer Masse analysiert. Mittels Rastersondenmikroskopie, die ein sehr gutes räumliches Auflösungsvermögen bis in den Nanometerbereich aufweist, werden lokale Veränderungen auf den Oberflächen nach der Bestrahlung untersucht.

Die Repetition von Experimenten zur Oberflächenanalyse der für die Bestrahlung mit schnellen schweren Ionen typischen Hügelkettenbildung in Strontiumtitanat dient der Überprüfung der Funktionstüchtigkeit dieses Aufbaus. Dabei ist im Rahmen dieser Arbeit erstmals eine neuartige Modifikation, ein Graben vor den Hügelketten, entdeckt worden. Dieser Graben ist in seiner Länge ebenso wie die Hügelbildung durch den Winkel zwischen Ionenflugrichtung und Oberfläche einstellbar. Das fehlende Material des Grabens wird über den Flugzeitmassenspektrometrieaufbau mit einer Emission von Strontiumverbindungen verknüpft. Dabei kann keine Emission von Titanverbindungen beim Beschuss des Strontiumtitanats mit schnellen schweren Ionen beobachtet werden. Die Emission von Strontium und Strontiumoxiden dagegen ist mit dem Schwellwertverhalten der Hügelbildung in Strontiumtitanat verknüpft. Sowohl die Hügel- als auch die Grabenbildung werden hinsichtlich eines thermisch induzierten Phasenübergangs mit dem sogenannten *Thermal-Spike*-Modell und der sogenannten Rayleighinstabilität, einem durch Oberflächenspannung und Störungen eines Probensystem getriebenen Massentransport, diskutiert. Beide Ansätze liefern eine plausible Erklärung für die beobachteten Modifikationen. Simulationen mit dem *Thermal-Spike*-Modell liefern eine gute Übereinstimmung der Hügelkettenlänge mit einer Schmelztemperatur des Materials, während die Grabenlänge verknüpft mit einer Siedetemperatur des Materials überschätzt wird.

Um diese Beobachtungen und Erkenntnisse auf andere Probensysteme zu übertragen, findet ein Vergleich mit Messungen an dem keramischen Material Titandioxid statt. In den Untersuchungen können weder eine Grabenbildung vor den Hügelketten noch eine Emission von Teilchen beim Beschuss mit schnellen schweren Ionen von Titandioxid beobachtet werden, obwohl Siedetemperaturen des Materials in den Simulationen erreicht werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Grundlagen	19
2.1	Ionen-Materie-Wechselwirkung	19
2.1.1	Energieeintrag durch das Ion	20
2.1.2	Zeitskalen von Energieübertragungsprozessen	23
2.1.3	Auswirkung des Energieeintrags	25
2.2	Strontiumtitanat	38
2.2.1	Strukturierung von Strontiumtitanat mit Ionenstrahlen . .	40
2.2.2	Zerstäubung von Strontiumtitanatoberflächen	42
2.3	Fazit	42
3	Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden	45
3.1	Beschuss mit schweren schnellen Ionen — der Beschleuniger . . .	46
3.1.1	Ionenquellen	47
3.1.2	Der UNILAC	49
3.1.3	Vom UNILAC zum Bestrahlplatz — der M1-Zweig	50
3.1.4	Röntgenbeugung und Ionenbestrahlung an M2	54
3.2	Analyse von Strukturveränderungen	55
3.2.1	Rasterkraftmikroskopie an Luft — Analysen in Duisburg .	55
3.2.2	In-situ-Rastersondenmikroskopie — Der Aufbau in Darmstadt	58
3.3	Analyse zerstäubter Teilchen	64
3.3.1	Flugzeitmassenspektrometer an M1	64
3.3.2	SIMS-Anlage in Duisburg	76
3.4	Fazit	78

4	Ergebnisse	79
4.1	Erzeugung von Nanostrukturen — Bestrahlung von Strontiumtitanat	80
4.1.1	Strahldivergenz und Winkelabhängigkeit	82
4.1.2	Daten der Flachwinkelbestrahlung an M1	89
4.1.3	Gräben in Strontiumtitanat	91
4.2	Modellierung der Anregung im <i>Thermal-Spike</i> -Modell	96
4.2.1	Parameter der Simulation	97
4.2.2	Auswertung der Simulationsdaten und Vergleich mit experimentellen Daten	103
4.3	Massenspektrometrie an Strontiumtitanat	109
4.3.1	Sekundärionen-Massenspektrometrie an Strontiumtitanat .	112
4.3.2	MeV-Sekundärionen- und -Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie an Strontiumtitanat	119
4.4	Das Vergleichssystem Titandioxid	131
4.4.1	Spuren in Titandioxid	131
4.4.2	Massenspektrometrie an Titandioxid	134
4.5	Anwendungsmöglichkeiten	138
4.5.1	Spurbildung zur Differenzierung von Stammzellen	138
4.5.2	Gezielte Veränderung elektrischer und optischer Eigenschaften	142
4.5.3	Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit und des Fragmentierungsverhaltens	146
4.6	Fazit	151
5	Diskussion	153
5.1	Technische Ziele	153
5.1.1	Rastersondenmikroskopie nach Bestrahlungen	154
5.1.2	Einstellung des Winkels	155
5.1.3	Flugzeitmassenspektrometrie	160
5.2	Wissenschaftliche Ziele	163
5.2.1	Hügelbildung in Strontiumtitanat	164
5.2.2	Gräben und Zerstäubung	169
5.2.3	Simulationen mit dem Zweitemperaturen-Modell	178
5.2.4	Massenspektrometrie	182
5.3	Fazit	187

6 Zusammenfassung	191
7 Ausblick	195
Literaturverzeichnis	199
A Anhang	223
A.1 Fluenzeinstellung an M1	223
A.2 SRIM-Simulation von Titandioxid	229
A.3 Werte der Auswertung der M2-Probe	230
A.4 Strahldivergenzbestimmung mit CorelDRAW	231
A.5 gesammelte Daten zu den Strontiumtitanatproben	232
A.6 Strontiumtitanat nach Bestrahlung mit Kalzium	234
A.7 Parameterdokumente für die 3D-TTM-Simulation	235
A.8 Massenspektren Strontiumtitanat	239
A.9 Massenspektren von Titandioxid	247

1 Einleitung

Die gezielte Bearbeitung von Material ist für die Menschheit ein geläufiges Konzept. Mit zunehmender technologischer Entwicklung wurde es immer wichtiger, passende und spezialisierte Werkzeuge für die Bearbeitung von Materialien zu entwickeln, um steigende Anforderungen an die Präzision zu gewährleisten. Eines dieser modernen Werkzeuge sind Ionenstrahlen. Auch wenn man im Allgemeinen im Alltag nicht viel von ihnen mitbekommt, sind sie doch gerade in der Halbleiterindustrie und bei der Bearbeitung und Analyse von Materialien in Laboren nicht wegzudenken. Ionen werden im Verfahren der Ionenimplantation in bestimmte Tiefen eingeschossen, um beispielsweise in einem Siliziumkristall lokale elektrische Eigenschaften gezielt zu verändern [1]. Eine andere Anwendung ist das Abtragen von Oberflächen im Prozess der Reinigung mit Ioneneinschlag (*ion bombardment cleaning*) oder Zerstäubungsreinigung (*sputter cleaning*), wobei der Ionenstrahl ähnlich wie ein Sandstrahler genutzt wird [2]. Solche gereinigten Oberflächen können anschließend für andere Messmethoden, wie bei Beugungsexperimenten niederenergetischer Elektronen an Oberflächen [3] oder Mikroskopiemethoden mit atomarem Auflösungsvermögen [4, 5], genutzt werden. Alternativ analysiert man direkt die von der Oberfläche kommenden Teilchen, etwa durch Massenspektrometer [6, 7], um Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu erhalten. Im medizinischen Bereich werden Ionenstrahlen in der Krebstherapie eingesetzt und sollen durch gezieltes Verändern von Krebszellen deren Zelltod einleiten [8].

Anwendungsmöglichkeiten von Ionenstrahlen finden sich demnach im biologisch-medizinischen Bereich genauso wie in der chemischen Analyse, Halbleitertechnologie und der Physik. Die Vielzahl an Anwendungsgebieten macht deutlich, dass die Wechselwirkung von Ionen mit Materie ein breites Forschungsgebiet darstellt. Gerade im Hinblick auf die unterschiedlichen Anwendungsgebiete, die jeweils sehr unterschiedliche Anforderungen an die Ionen, deren Eindringtiefen, Energieein-

1 Einleitung

träge in die jeweiligen Systeme und die damit einhergehenden Veränderungen der Materialien stellen, ist ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Prozesse bei der Ionen-Materie-Wechselwirkung erforderlich. Dies spiegelt sich auch in den Investitionen in diesem Bereich wieder. Allein das Förderungsvolumen für den Forschungsbereich „Materie“ des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung beträgt 546 Millionen Euro¹ für die Förderperiode 2015 bis 2019. Die dortigen Experimente und Untersuchungen im Bereich Materialforschungen sind beispielsweise im Hinblick auf das Verhalten von Materie in radioaktiver Umgebung interessant. Dazu zählen Fragestellungen, wie sich Polymerfolien unter dem Einfluss von radioaktiver Strahlung verhalten [9, 10], was unter anderem für die Lagerung von Atommüll von Interesse ist, wie das Abdampfverhalten von Molekülen auf Metalloberflächen aussieht, wenn diese durch Ionen bestrahlt werden [11], was im Hinblick auf die Verwendung von Oberflächenbeschichtungen für Fusionsanlagen wichtig ist, oder wie strahlungsresistent Bauelemente sind, die beispielsweise in der Luft- und Raumfahrt genutzt werden können [12]. Auch astrophysikalische Fragestellungen, wie z. B. Ionen in Gaswolken beziehungsweise im Weltraumeis (*space ice*) zur Entstehung von neuen Molekülen führen [13–15], sind grundlagenforschungsorientierte Fragestellungen. All dies zeigt die Bedeutung der Ionen-Materie-Wechselwirkung in der heutigen Forschung.

In dieser Arbeit geht es nun wissenschaftlich darum, ein tieferes Verständnis der Prozesse zu bekommen, die eine bestimmte Klasse von Ionen, die schnellen schweren Ionen (*swift heavy ions*), in Materie hervorrufen können und die zu permanenten Veränderungen führen. Ein Probensystem, bei dem es zu solchen permanenten Veränderungen kommt, ist die in der Vergangenheit bereits mehrfach untersuchte Keramik Strontiumtitanat [16–18]. Aus Untersuchungen an diesem Probensystem sollen allgemeine Rückschlüsse auf die Anregungsmechanismen zur Spurbildung in Dielektrika, also der mit dem Energieeintrag einhergehenden Ausbildung von Veränderungen entlang der Ionenflugbahn, gezogen werden.

Bei den eben erwähnten schnellen schweren Ionen handelt es sich um geladene Teilchen, die eine hohe Geschwindigkeit und große Masse besitzen. Die typischen kinetischen Energien dieser Partikel liegen im Bereich von einigen 10 MeV bis GeV. Die dazu korrespondierenden Geschwindigkeiten betragen 1 bis 10 Prozent

¹Angabe aus dem Geschäftsbericht 2014 der Helmholtzgemeinschaft.

der Lichtgeschwindigkeit. Mit den Ausdrücken „schwer“ beziehungsweise „große Masse“ sollen Partikel wie Protonen oder Alpha-Teilchen ausgeschlossen werden, wobei es hier keine klare Definition für „schwer“ und „groß“ gibt. Üblicherweise wird bei Ionenmassen jenseits der Masse der Kohlenstoffionen von schweren Ionen gesprochen. Um Ionen mit solchen kinetischen Energien bereitzustellen, werden Teilchenbeschleuniger benötigt. Eine entsprechende Teilchenbeschleunigeranlage steht in Darmstadt am bereits erwähnten GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung. Die dort erzeugten Teilchen wurden bei den hier vorgestellten Experimenten verwendet.

Treffen schnelle schwere Ionen auf einen Festkörper, treten sie mit der Materie in Wechselwirkung und verlieren nach und nach Energie. Kennzeichnend für die Klasse der schnellen schweren Ionen ist ein Abbremsprozess des Ions innerhalb des Festkörpers, der von elektronischen Anregungs- und Ionisationsprozessen dominiert ist. In der Fachliteratur wird dies als „*electronic stopping*“, elektronisches Bremsvermögen, bezeichnet. Die schnellen schweren Ionen führen im Zuge des Abbremsprozesses in einigen Festkörpern zu den erwähnten permanenten Strukturveränderungen [19] und dringen abhängig von ihrer kinetischen Energie mehrere Mikrometer in die Materie ein. Für diese Strukturveränderungen gibt es unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten. In dünnen Kohlenwasserstofffolien werden durch Ioneneinschläge mikrometerlange geschädigte Kanäle entlang der Ionenflugbahn erzeugt. In einem chemischen Ätzprozess können diese Kanäle selektiv entfernt werden und bilden so neuartige Membranen [20]. Die Bestrahlung von Isolatoroberflächen unter einem flachen Beschusswinkel von wenigen Grad zur Oberflächennormalen führt zu einer Hügelkettenbildung, deren Kettenlängen mit dem Beschusswinkel variieren [17]. Abhängig von der Anzahl der Einschläge pro Fläche, der sogenannten Fluenz, kann so die Oberfläche strukturiert werden [21]. Eine derart strukturierte Titandioxidoberfläche kann beispielsweise als Trägermaterial für spezielle Stammzellen verwendet werden. Es stellt sich heraus, dass, abhängig von den Hügelkettenlängen, die Differenzierung dieser Stammzellen zu bestimmten Zelltypen wie Knochen-, Muskel- oder Bindegewebszellen vorgegeben werden kann [22].

Auch wenn diese Anwendungsmöglichkeiten bereits bestehen, ist noch nicht verstanden, wie die elektronische Anregung zu den strukturellen Veränderungen führt beziehungsweise welche Prozesse im Detail ablaufen. Die Theorien werden

1 Einleitung

derzeit noch diskutiert und sind Gegenstand der aktuellen Forschung [23–26]. Sie werden in den Grundlagen im Kapitel 2 dieser Arbeit näher betrachtet. Die Problematik aller Theorien ist, dass die genaue zeitliche Auflösung der ablaufenden Prozesse von der Anregung durch ein schnelles schweres Ion hin zu einer Veränderung in der Materie bislang experimentell nicht möglich ist.

Um neue Aussagen in Bezug auf die ablaufenden Prozesse treffen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere technische Ziele verfolgt. Diese umfassen den Aufbau einer Ultrahochvakuumanlage am Teilchenbeschleuniger in Darmstadt, um saubere Proben in einer kontrollierten Umgebung ohne Einflüsse von Adsorbaten oder groben Verunreinigungen mit schnellen schweren Ionen bestrahlen zu können, eine Vorrichtung zur Bestrahlung unter flachen Winkeln, um die Ionenflugbahn nahe der Oberfläche analysieren zu können, und ein Rastersondenmikroskop mit guter räumlicher Auflösung zur Analyse der Oberflächen und ihrer ioneninduzierten Veränderungen vor und nach der Bestrahlung. Komplementär dazu wurde eine weitere Messmethodik installiert, die das Phänomen der Sekundärteilchenemission während des Beschusses mit den Ionen analysiert. Dazu wird ein Flugzeitmassenspektrometer mit einem Laser zur Nachionisation von neutralen Teilchen verwendet, sodass die Analyse von emittierten Sekundärionen und Sekundärneutralteilchen ermöglicht wird. Die Synergie aus Rastersondenmikroskopie und der Flugzeitmassenspektrometrie deckt somit zwei verschiedene zeitliche Bereiche der Bestrahlungsexperimente ab und kombiniert diese an der Beschleunigeranlage in Darmstadt zu einem einzigartigen Aufbau. Mit diesem Aufbau können Verknüpfungen zwischen Modifikationen auf der Oberfläche und Teilchenemissionen untersucht werden. Im Gegensatz zu bestehenden Flugzeitmassenspektrometeraufbauten an anderen Teilchenbeschleunigern [27, 28] können dabei die Sekundärneutralteilchen gemessen werden, um so mögliche Unterschiede durch die elektronischen Anregungen des Systems in der Ionisierungswahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Die experimentellen Methoden und der neue Aufbau werden im Kapitel 3 vorgestellt und erklärt. Mit Hilfe dieses Aufbaus und der daraus resultierenden Ergebnisse wird gezeigt, dass es einen Zusammenhang zwischen Strukturveränderungen und Teilchenemission gibt.

Die Ergebnisse aus den Experimenten werden im Kapitel 4 aufgeführt. Sie belegen die Realisation der technischen Ziele. Zudem werden jene Daten präsentiert, die

in Bezug auf die wissenschaftliche Zielsetzung das Verständnis der ablaufenden Prozesse erweitern. Diese werden in der Diskussion in Kapitel 5 weiter ausgeführt und mit Erklärungsansätzen verknüpft.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Modelle der Ionen-Materie-Wechselwirkung vorgestellt. Die zentrale Aussage ist hierbei, dass mit dem Ion Energie an die Materie abgegeben wird und diese zu Veränderungen im Material führt. Hier soll nun vorgestellt werden, wie man diesen Energieeintrag verstehen kann und was für Prozesse ausgelöst werden (s. Abschnitt 2.1.1), auf welchen Zeitskalen diese ablaufen (s. Abschnitt 2.1.2) und welche Auswirkungen dieser Energieeintrag haben kann (s. Abschnitt 2.1.3). Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Wechselwirkung der in der Einleitung bereits erwähnten schnellen schweren Ionen. An dem Probensystem Strontiumtitanat führen schnelle schwere Ionen zu permanenten Veränderungen. An diesen Veränderungen sollen die Prozesse durch den Energieeintrag studiert werden. Daher werden wichtige bisherige Arbeiten im Zusammenhang mit ioneninduzierten Veränderungen in Strontiumtitanat zusammen mit den Eigenschaften des Dielektrikums im Abschnitt 2.2 vorgestellt.

2.1 Ionen-Materie-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt des Grundlagenkapitels wird die Wechselwirkung positiv geladener Ionen mit Materie behandelt. Ein solches Ion mit der elektrischen Ladung $Q = q \cdot e$ (e = Elementarladung) erfährt in einem elektrischen Feld eine Beschleunigung. Abhängig von der elektrischen Potentialdifferenz U erhält es die kinetische Energie $E_{kin} = Q \cdot U$. Gleichzeitig führt das Ion abhängig von seinem Ladungszustand die potentielle Energie $E_{pot} = \sum_q E_{ion, q \rightarrow q+1}$ mit sich. $E_{ion, q \rightarrow q+1}$ ist die Ionisierungsenergie, die aufgebracht werden muss, um ausgehend vom Ladungszustand q ein weiteres Elektron des Atoms zu entfernen. Diese Energie kann aus experimentellen Daten entnommen werden [29]. Bei der Wechselwirkung des Ions mit Materie findet ein Transfer der Energie und des Impulses des Ions auf die Materie statt. Wie dieser Vorgang beschrieben wird, kann dem Abschnitt 2.1.1

2 Grundlagen

entnommen werden. Bei diesem Prozess spielen verschiedene Dissipationskanäle eine Rolle. Einer dieser Kanäle ist eine elektronische Anregung. Diese führt zu Sekundärprozessen, deren Zeitskalen sich um Größenordnungen unterscheiden. Im Abschnitt 2.1.2 wird näher darauf eingegangen. Die Auswirkungen, die aus diesem Energieeintrag resultieren, werden in Abschnitt 2.1.3 behandelt. Dabei werden das Phänomen der Zerstäubung von Teilchen, die Materialmodifikationen durch den Ioneneinschlag sowie die theoretischen Modelle zur Erzeugung von Materialmodifikationen und Sekundärioneninformationen erläutert.

2.1.1 Energieeintrag durch das Ion

Penetriert ein Ion den Festkörper, kommt es zu einer über das elektrische Feld vermittelten Wechselwirkung. Abhängig von der Energie und dem Impuls des Ions sowie der Teilchendichte n des Festkörpers, also der Menge an möglichen Stoßpartnern, kommt es zu Stoß- und Streuprozessen sowohl mit den Elektronen als auch mit den Atomrümpfen des Festkörpers, die zu einem Bremsprozess des Ions führen. Die Größe, die in diesem Zusammenhang als Maß angegeben wird, ist das Bremsvermögen S (*stopping power*) in der Einheit Energieverlust pro Wegstrecke x .

$$S = \frac{dE}{dx} \quad (2.1)$$

Das Bremsvermögen kann auf zwei Anteile zurückgeführt werden: auf einen Anteil aus der Wechselwirkung des Ions mit den Atomrümpfen, das nukleare Bremsvermögen S_n , und einen Anteil der Wechselwirkung mit dem Elektronensystem, das sogenannte elektronische Bremsvermögen S_e , zu dem Ionisationsprozesse und die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren gehören. Das Programm SRIM (Akronym für ***S**topping and **R**ange of **I**ons in **M**atter*) von Ziegler et al. [30, 31] rechnet das Bremsvermögen von Ionen in Materie aus und nähert es zeitlich durch experimentelle Stützstellen an. Abbildung 2.1 zeigt die Auftragung der Daten aus einer SRIM-Simulation. Dargestellt ist der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie E und dem Bremsvermögen $S(E) = S_n + S_e$.

Für den ersten Anteil der Berechnung des Bremsvermögens, den nuklearen Anteil, verwendet SRIM eine Monte-Carlo-Simulation, die binäre Kollisionsannäherung (*binary collision approximation*), bei der jeweils ein zufälliger Stoß zwischen dem Ion und einem Atomrumpf simuliert wird. Hierzu wird ein Stoßintegral gelöst,

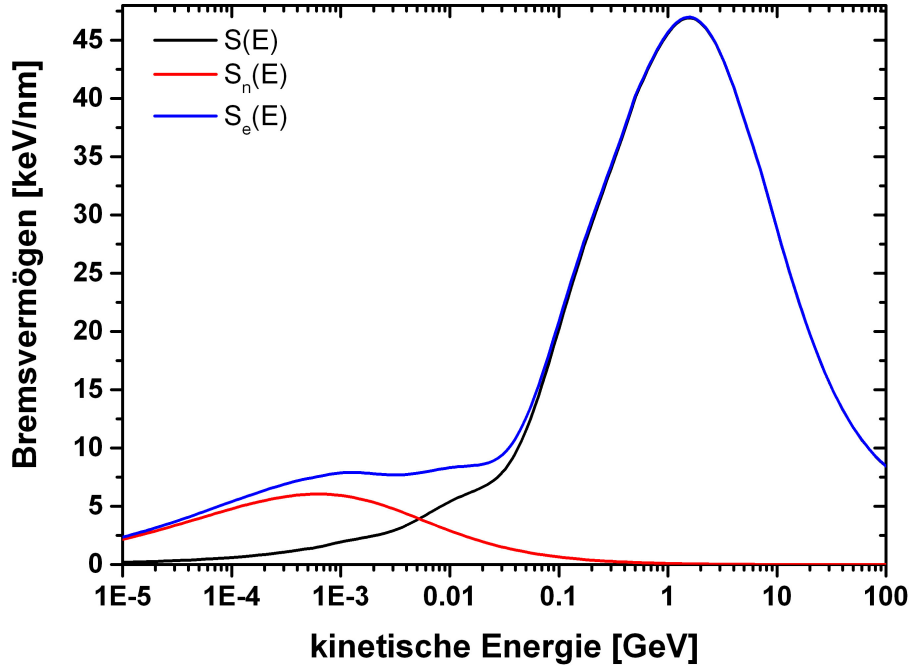


Abbildung 2.1: SRIM-Simulation für Uran in Strontiumtitanat mit einer angenommenen Dichte von $5,11 \text{ g/cm}^3$. In Rot ist der durch Stöße an Festkörperatomen berechnete Energieverlust pro Wegstrecke S_n dargestellt. Als schwarze Linie ist das durch Elektronen getriebene Bremsvermögen S_e erkennbar. Die blaue Linie zeigt die Summe aus beiden.

dessen Lösung der Energieübertrag T und der Stoßwinkel Θ zwischen Ion und einem Festkörperatom ist. Der Stoßwinkel wird über ein interatomares Potential $V(r)$ vermittelt. Das nukleare Bremsvermögen ist gegeben durch:

$$S_{nuc}(E) = \int_0^\infty T d\sigma = \int_0^{p_{max}} \frac{8\pi m_1 m_2 E}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) p dp \quad (2.2)$$

$$\Theta = \pi - 2 \int_{r_{min}}^\infty \frac{p dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2}}} \quad (2.3)$$

Dabei sind E_c die Energie im Schwerpunktsystem ($E_c = E \frac{m_2}{m_1 + m_2}$) und p der Stoßparameter. Das Problem der Modellierung verschiebt sich dadurch hin zu einer geeigneten Wahl eines Potentials $V(r)$. Die am weitesten verbreiteten Potentiale sind jene, die ein Coulomb-Potential ($\sim r^{-1}$) multipliziert mit einer Abschirmfunktion Φ nutzen. Diese bestehen meist aus einer Linearkombination von Exponentialfunktionen. SRIM verwendet ein universelles Abschirmpotential Φ_U mit einer Überlagerung von vier Exponentialfunktionen, was die beste Anpassung

2 Grundlagen

an experimentelle Daten liefert [30, 32].

Das Programm SRIM beinhaltet jedoch einige Näherungen, die es bei der Interpretation von Daten zu beachten gilt. Im SRIM-Code werden nur neutrale Atome betrachtet, der Ladungszustand des Ions wird nicht berücksichtigt. Während des Stoßes des „Ions“ und des Atomrumpfs werden beide immer als sphärische Körper angenommen, mögliche Polarisierungseffekte werden nicht beachtet. Es werden keine zum Stoß korrelierten inelastischen Prozesse berücksichtigt. Insgesamt können mit SRIM Messkurven gut nachgebildet werden. Der Code wird durch die Entwickler kontrolliert und um neue Messwerte zur Verbesserung der Simulationen erweitert.

Der zweite Anteil, das Bremsen über die Interaktion mit den Elektronen des bestrahlten Materials, ist ein komplexer Vorgang. Das Ion ändert beim Durchdringen der Festkörperelektronenwolke abhängig von seiner Geschwindigkeit und der Elektronendichte kontinuierlich seinen Ladungszustand. Die Festkörperteilchen vor und um das Ion herum werden polarisiert und ändern damit die lokale Elektronendichte. Auch die Ladungsdichte des Ions selbst kann sich durch Polarisierung ändern. Es kann zu quantenmechanischer Abstoßung (Pauli-Prinzip) kommen, wenn Elektronen des Ions auf Elektronen im selben quantenmechanischen Zustand der Festkörperteilchen treffen. In Halbleitern bzw. Isolatoren kann es zudem zu einem Bandlückeneffekt kommen. Innerhalb der Bandlücke sind keine besetzbaren elektronischen Zustände, was zu einer Verringerung von möglichen Anregungszuständen führt. Dadurch wird die Energieaufnahme des Elektronensystems reduziert. Zur Modellierung des elektronischen Bremsvermögens in SRIM werden zwei theoretische Modellansätze verwendet. Beide sind jeweils nur für einen gewissen Gültigkeitsbereich anwendbar. An den Grenzen des Gültigkeitsbereiches, zwischen den beiden theoretischen Beschreibungen, müssen die theoretischen Werte durch experimentell gewonnene Daten angepasst werden. Das elektronische Bremsvermögen steigt zunächst mit zunehmender Projektilgeschwindigkeit v linear mit der Geschwindigkeit an.

$$S_{e,LSS}(E) \sim v \sim \sqrt{E} \quad (2.4)$$

Modelliert wird dieses Verhalten über die Erweiterungen der Theorie von Lindhard. Er stellte zunächst eine Theorie zur Beschreibung von Ionen in einem freien Elektronengas auf. Die Elektronen werden wie Wellen in einem harmonischen

Oszillator behandelt, die durch den Energie- und Impulsübertrag des vorbeikommenden energiereichen Ions entsprechend ihren Zustand ändern. In der Erweiterung hin zu Festkörpern (Lindhard-Scharff-Schiott-Bereich, kurz: LSS) werden die elektronischen Zustände mit einer lokalen Dichtenäherung simuliert, wobei die Elektronendichten innerhalb des Festkörpers sich nur geringfügig ändern. Der Gültigkeitsbereich dieser Theorie ist jedoch beschränkt, da relativistische Effekte gänzlich unberücksichtigt bleiben.

Für hohe Energien wird die Theorie von Bethe und Bloch genutzt. Hier kommen die relativistischen Effekte zum Tragen. Als Annahmen gehen ein, dass das Ion sowohl sehr viel schneller als auch viel schwerer als die Elektronen im Festkörper ist. Mögliche Kernreaktionen werden außer Acht gelassen. Die Energieabhängigkeit ist:

$$S_{e,BB}(E) \sim \frac{\ln E + \text{const.}}{E} \quad (2.5)$$

Weitere Ausführungen und Herleitungen können dem Buch von Ziegler et al. [30] entnommen werden. Eine übersichtliche Zusammenfassung findet sich zudem in [33].

Die wichtige Botschaft dieses Abschnitts ist, dass SRIM ein brauchbares Werkzeug darstellt, mit dem der Energieeintrag in den Festkörper abschätzbar ist. Die sich anschließenden Fragen sind, in welchen Zeitskalen die Abbremsprozesse stattfinden und was mit dem Festkörper passiert, wenn das Ion die Energie abgegeben hat. Dies soll im nachfolgenden Abschnitt erläutert werden.

2.1.2 Zeitskalen von Energieübertragungsprozessen

Wie im vorherigen Abschnitt schon beschrieben wurde, wird das Bremsen im Festkörper durch die zwei Kanäle, das nukleare und das elektronische Bremsvermögen, beschrieben. Gerade am Vorgang des elektronischen Abbremsens sind viele Prozesse beteiligt. Diese finden zudem auf unterschiedlichen Zeitskalen statt. Abbildung 2.2 gibt einen Überblick über die zeitlichen Räume, auf denen einzelne Prozesse ablaufen. Nach dem Beschuss mit einem Ion oder durch den Eintrag von Energie mit einem Laser gibt es den Prozess der Erzeugung von Ladungsträgern. Durch Photonen können Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband gehoben werden (Photonenabsorption). Zudem kann es zu Stoßprozessen der Elektronen

2 Grundlagen

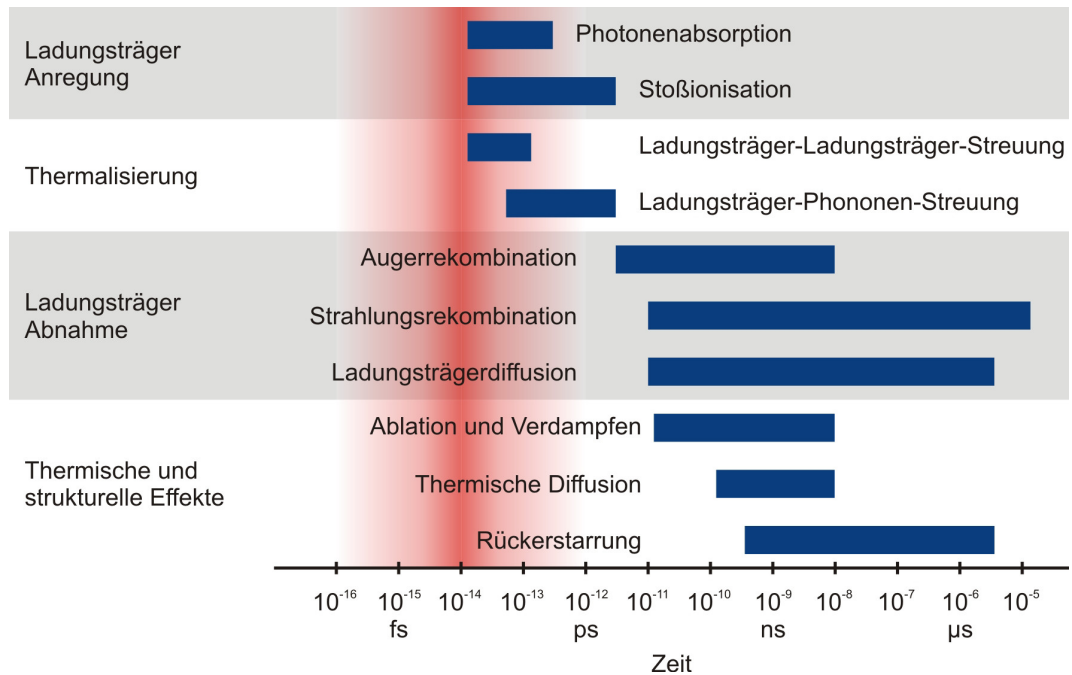


Abbildung 2.2: Übersicht der Zeitskalen von Anregungsprozessen im Festkörper. Jeder blaue Balken gibt die charakteristischen Zeitbereiche der einzelnen Prozesse an. Quelle: [34]

oder Löcher mit anderen Ladungsträgern kommen, die dadurch vom Valenz- ins Leitungsband gehoben werden können (Stoßionisation). Dies alles findet zeitlich im Bereich von einigen Femtosekunden statt.

Als simultan ablaufender bzw. als Folgeprozess findet die Thermalisierung statt, wobei die Thermalisierung über Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung mit der Erzeugung von Ladungsträgern einhergeht. Die Kopplung an das Gitter ist bedingt durch die Zeitskalen der Gitterschwingung erst ab 10^{-13} s von Bedeutung. Der Prozess der Ladungsträgerabnahme ist zeitlich an die Lebensdauer der angeregten Elektronenzustände geknüpft. Die Abregung kann über diverse Prozesse erfolgen, die Auger-Rekombination, bei der Energie auf einen anderen Ladungsträger übertragen wird, die Strahlungsrekombination, bei der Licht emittiert wird, und den Diffusionsprozess, bei dem die Ladungsträger sich verteilen.

Wenn die Ladungsträger und das Gitter im thermischen Gleichgewicht sind und überschüssige freie Ladungsträger verschwunden sind, verhält sich das Material wie ein konventionell geheiztes Material. Wenn die Gittertemperatur den Schmelz- oder Siedepunkt erreicht, können Phasenübergänge stattfinden. Das Material befindet sich in einem überhitzten Zustand. Steht ein Nukleationskeim

zur Verfügung, kann es zu einem Phasenübergang kommen. Diffusionsprozesse führen zu einer Abkühlung des gesamten Bereichs. Der Festkörper erstarrt anschließend wieder [34].

2.1.3 Auswirkung des Energieeintrags

Bei der Betrachtung des Bremsvermögens zeigte sich schon, dass das Ion als Projektil durch Stöße andere Festkörperatome in Bewegung setzen kann. Tritt bei einem solchen Prozess ein Festkörperatom aus der Oberfläche heraus, wird dieses als Sekundärteilchen bezeichnet. Dieses Sekundärteilchen kann als neutrales Atom, Molekül, Molekülfragment oder Cluster oder als Ion bzw. geladenes Fragment austreten. Dieser Effekt wird allgemein als Zerstäubung oder *sputtering* bezeichnet. Daneben kann es Effekte wie die Emission von Sekundärelektronen oder Photonen geben, die aus den elektronischen Anregungsprozessen stammen.

Zerstäubung

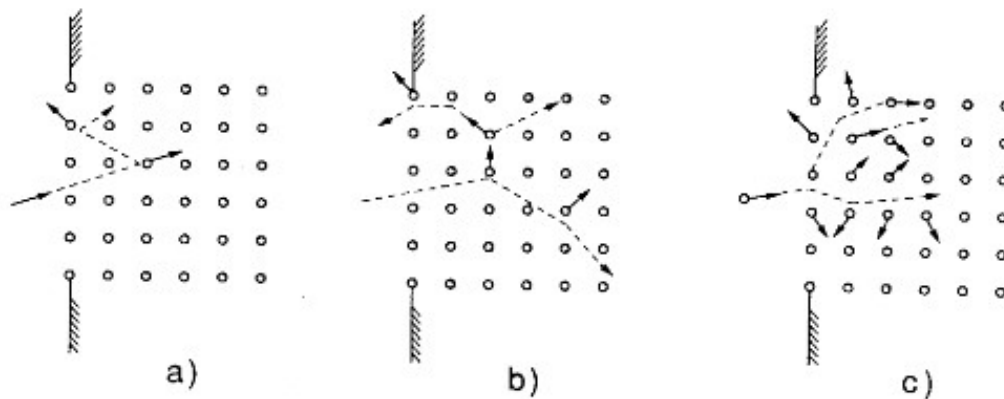


Abbildung 2.3: Die verschiedenen Bereiche der Zerstäubung: a) der Einzelanstoßbereich (*single knockon regime*), b) die lineare Stoßkaskade (*linear cascade regime*) und c) der Spitzenbereich (*spike regime*). Gezeigt werden jeweils die als weiße Punkte dargestellten Atompositionen im Kristall mit der als vertikale Linie eingezeichneten Oberfläche. Die Pfeile sollen jeweils Geschwindigkeitsvektoren der einzelnen Partikel symbolisieren. Die gestrichelten Linien stellen eine mögliche Trajektorie eines Teilchens dar. Quelle: [35]

Die Zerstäubungsprozesse werden im allgemeinen in drei verschiedene Bereiche unterteilt, die in Abbildung 2.3 veranschaulicht sind. Der Einzelanstoßbereich (*single knockon regime*) in Abbildung 2.3 a ist für leichte Projektile mit niedrigen

2 Grundlagen

Energien relevant (z. B. ein Protonenbeschuss mit $E_{kin} < 1$ keV in Metall). Hierbei verlassen einige wenige Partikel durch direkte Stöße mit dem Projektil die Oberfläche [35]. Die Zerstäubungsausbeute Y (*sputter yield*), definiert als [36]:

$$Y = \frac{\text{Anzahl emittierter Festkörperteilchen}}{\text{Anzahl an Projektilen}} \quad (2.6)$$

ist meist < 1 . Im Festkörper werden Defekte erzeugt.

Der Bereich der linearen Stoßkaskade, in Abbildung 2.3 b schematisch dargestellt, zeichnet sich durch eine relativ lange mittlere freie Weglänge zwischen einzelnen Stößen aus. Der typische Energiebereich der Primärionen liegt im Bereich von 1 keV bis 100 keV. Der elastische Energieeintrag ist dominierend. Die Anzahl der an einer Stoßkaskade beteiligten Festkörperteilchen hängt annähernd linear von der zugänglichen kinetischen Energie ab. Eine Zerstäubungsausbeute in diesem Bereich wird beschrieben durch die Formel von Sigmund [37, 38]:

$$Y = \frac{0.042\alpha S_n(E_0)}{U} \quad (2.7)$$

mit dem nuklearen Bremsvermögen des Projektils mit der Energie E_0 $S_n(E_0)$, der Oberflächenbindungsenergie U des Zielmaterials und dem Faktor α , der den Energieübertrag in die Oberflächenregion aus dem Bremsvermögen beschreibt.

Der Spitzenbereich (*spike regime*) in Abbildung 2.3 c stellt das Extrem der Stoßkaskade dar. Die typischen Energien der Primärionen sind > 100 keV. Die mittlere freie Weglänge ist so klein, dass sich quasi jedes Atom innerhalb eines bestimmten Volumens bewegt. Dieses Verhalten spielt bei dem Prozess des elektronischen Zerstäubens eine Rolle. Das Projektil durchdringt bei diesem Prozess den Festkörper, ohne mit dem Gittersystem direkt zu interagieren. Der Energieeintrag erfolgt im Wesentlichen nur durch inelastische Prozesse in das elektronische System, involviert jedoch über Sekundärprozesse eine hohe Zahl von Festkörperpartikeln. Die Zerstäubungsausbeute in diesem Bereich Y_{spi} wird mit

$$Y_{spi} = \int_0^\infty dt \int_0^\infty N \left(\frac{E_A(r, t)}{2\pi M} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{U}{E_A(r, t)} \right) 2\pi r \, dr \quad (2.8)$$

angenähert, wobei r der Radius des angeregten Bereichs, M die molare Masse und U die Oberflächenbindungsenergie im Zielmaterial, N die Atomdichte,

2.1 Ionen-Materie-Wechselwirkung

$E_A = k_B T_A$ (mit T_A der Temperatur des Atoms) die lokale Energie sind [26].

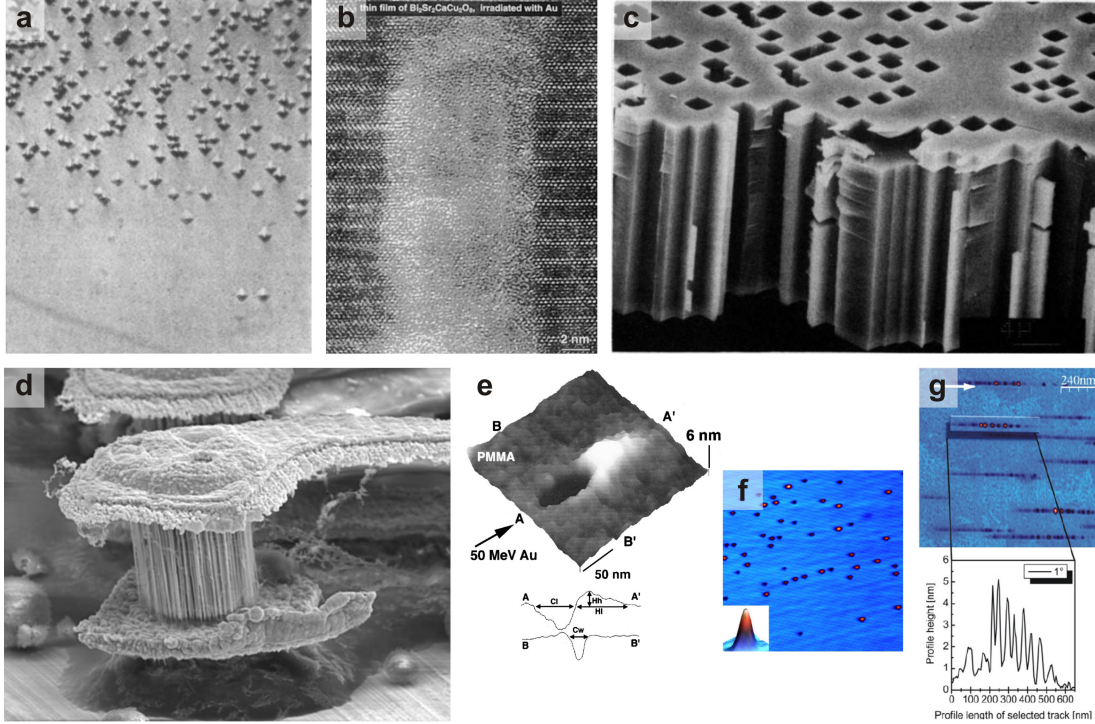


Abbildung 2.4: a) Geätzte Strukturen an ioneninduzierten Störstellen in LiF [39]; b) amorpher Zylinder im Supraleiter $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ nach Ioneneinschlag [40]; c) Filter aus Glimmer mit durchgängig geätzten Kanälen [41]; d) 3D-Struktur aus Nanodrähten. Die Drähte wurden in einer geätzten Polyamidfolie gewachsen [42]. e) ioneninduzierter Krater in PMMA [43]; Hügel (f), nach senkrechter Bestrahlung) und Hügelkette (g), streifender Ioneneinfall 1°) in Strontiumtitanat [17]

Es schließt sich die Frage an, wie das elektronische Zerstäuben wirklich aussieht, welche Prozesse im Einzelnen ablaufen. Der Fokus liegt dabei auf einem Energiebereich mit einer spezifischen Energie von mehr als $0,5 \text{ MeV/u}$ und schweren Ionen, wie sie in dieser Arbeit genutzt werden. Der Anteil der elastischen Prozesse durch direkte Stöße mit den Festkörperatomen ist deutlich verringert ($S_n < 1 \% S(E)$). Es findet sich ein bestimmtes Volumen entlang der Ionenflugbahn, in dem eine sehr hohe Anregung des elektronischen Systems vorherrscht. Experimentell kann man dies durch einen zylindrischen veränderten Bereich, eine Spur, beobachten [39, 40, 44–47]. Dieser Bereich hat einen typischen Durchmesser von 5 nm bis 20 nm , während die Länge, abhängig von der Projektilenergie, bei einigen μm liegt. Im Inneren dieses Spurvolumens kann ein Kristall komplett amorphisiert sein (s. Abbildung 2.4 b). Die amorphisierten Bereiche lassen sich

2 Grundlagen

zum Teil selektiv ätzen (s. Abbildung 2.4 a und c). Dies nutzt man beispielsweise dafür aus, in Kunststoffen oder Kristallen feine Tunnel als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Membranen oder dreidimensionalen Nanostrukturen zu generieren (s. Abbildung 2.4 c und d sowie Referenzen [41, 48–53]). An der Oberfläche können sich Krater [43] oder Hügel [17, 54–57] an der Eintrittsstelle des Ions bilden. Abbildung 2.4 e und f veranschaulichen dies noch einmal. Durch das Verkippen der Probe bezüglich der Flugrichtung des Projektils bringt man die mögliche Ionenspur nah an die Oberfläche. Nach der Bestrahlung kann man dann bei den hügelbildenden Materialien auf der Oberfläche Hügelketten beobachten (s. Abbildung 2.4 g und Referenzen [16, 21]). Bei der Betrachtung dieser Oberflächenhügel oder Hügelketten in Abhängigkeit vom elektronischen Bremsvermögen zeigt sich ein Schwellwertverhalten (*threshold*) [18, 23, 58]. Dieses Verhalten kann so interpretiert werden, dass die Erzeugung der Hügel wirklich durch eine elektronische Anregung hervorgerufen wird. Erst wenn diese Anregung einen anderen Prozess einleiten kann (z. B. Schmelzen, Sublimation, Überwinden von Bindungs- und/oder Aktivierungsenergien), setzt die Formation ein.

Modelle der Anregungsmechanismen

Das Coulomb-Explosions-Modell

Zur Erklärung der beobachteten Spuren des Ioneneinschlags gibt es verschiedene Ansätze. Eine der frühesten Ideen stammt von Fleischer et al. [59] und wird als *Coulomb-Explosions-Modell* bezeichnet. Er untersuchte in erster Linie geätzte Spuren in Festkörpern und fand heraus, dass bei Materialien mit kleinem spezifischem Widerstand ($< 2000 \Omega\text{cm}$) keine Spuren zu finden sind, während bei jenen mit größerem spezifischem Widerstand Spuren beobachtbar waren. Fleischers Idee besteht darin, dass das Ion entlang seiner Flugbahn Energie an die Elektronen abgibt. Als Folge des Energieübertrags bewegen diese sich radialsymmetrisch vom Zentrum der Ionenflugbahn in einen Außenbereich weg. Im Zentrum bleiben die nun nicht mehr abgeschirmten Ionenrümpfe des Festkörpers zurück. Sie beginnen sich gegenseitig abzustößen. Abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die positive Ladungsdichte abgeschirmt werden kann, etwa durch Elektronenbewegung oder Löchertransport, ändert sich der Schaden entlang der Flugbahn. Für die Erzeugung von Spuren stellt Fleischer vier Kriterien auf:

- (1) Die abstoßenden Kräfte durch die nicht abgeschirmten Rümpfe müssen die

2.1 Ionen-Materie-Wechselwirkung

Bindungskräfte des Gitters überwinden. Der lokale elektrostatische Druck wird mit $\frac{n^2 e^2}{\epsilon a_0^4}$ (Coulomb-Kraft ($\sim \frac{1}{r^2}$ pro atomaren Flächenelement $\sim r^2$) abgeschätzt. Dabei sind n die mittlere Zahl von Ionisierungen, e die Elementarladung, ϵ die dielektrische Konstante des Materials und a_0 der mittlere Atomabstand. Die Bindungskräfte werden über den Elastizitätsmodul E abgeschätzt. Damit ergibt sich:

$$n^2 > \frac{E \epsilon a_0^4}{10 e^2} \quad (2.9)$$

- (2) Um eine Spur zu erzeugen, muss die mittlere Zahl von Ionisierungen $n > 1$ sein.
- (3) Elektronen aus den Außenbereichen der Ionenflugbahn dürfen die positiven Atomrümpfe des Festkörpers nicht direkt neutralisieren. Daher muss die Elektronendichte $n_{\text{Elektronen}}$ zum Zeitpunkt der Bewegung der Atomrümpfe ($\sim 10^{-13}$ s nach dem Einschlag $\hat{=}$ Zeitskala der Gitterschwingung) kleiner sein als die Dichte ionisierter Atomrümpfe.

$$n_{\text{Elektronen}} < \frac{e n_{\text{Atomrümpfe pro Ebene}}}{\pi a_0 \mu_{\text{Elektronen}} k_B T t} \quad (2.10)$$

Dabei sind $n_{\text{Atomrümpfe pro Ebene}}$ die Anzahl der Ionen pro atomarer Ebene, $\mu_{\text{Elektronen}}$ die Beweglichkeit der Elektronen, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und t die Diffusionszeit.

- (4) Das letzte Kriterium in Fleischers Modell ist die Betrachtung von Löchern. Ist die Mobilität von Löchern groß, reicht die Dichte an Ionen innerhalb des angeregten Volumens nicht mehr aus, um Veränderungen zu erzeugen. Daher das Kriterium:

$$\mu_{\text{Löcher}} < \frac{a_0^2 e}{k_B T t} \quad (2.11)$$

Mit diesem Modell hat man zunächst eine bildhafte Vorstellung von den möglichen Prozessen, die zu den genannten Veränderungen führen. Man kann sich leicht

2 Grundlagen

vorstellen, dass durch einen auf der Coulomb-Abstoßung basierenden Mechanismus Teilchen emittiert werden [60], man also Zerstäubung beobachten kann. Damit wäre unter anderem eine Kraterbildung erklärbar. Eine Hügelbildung durch den Druck, den die abstoßenden Teilchen aufbauen und der eine Vorzugsrichtung zur Oberfläche hin hat, kann man sich ebenso vorstellen. Weitere experimentelle Befunde zeigten, dass Materialien wie NiTi-Legierungen, also Metalle, sehr wohl amorphisierte Bereiche zeigen [61, 62], was zunächst im Widerspruch zu Fleischers Theorie steht. Damit wurden andere Ideen wie das von Seitz und Köhler beschriebene Konzept des *Thermal Spike* neu diskutiert [36]. Die Ideen des Coulomb-Explosions-Modells werden weiterhin aufgegriffen und für Simulationen genutzt [63–65].

Das *Thermal-Spike*-Modell

Das Modell des *Thermal Spike* geht von der Annahme aus, dass der Energieeintrag des Projektils durch eine Wärmeenergie und eine damit verknüpften Temperatur beschrieben werden kann. Die Temperaturen des Gittersubsystems des Festkörpers und des Elektronensubsystems werden separat betrachtet [66]. Beide Systeme sind gekoppelt und können Wärmeenergie austauschen. Das Ion deponiert seine Energie beim Flug durch den Festkörper zunächst nur im Elektronensubsystem. Dieses heiße Elektronensubsystem beginnt zu thermalisieren. Es finden Elektronendifusionsprozesse und die Abgabe der Energie an das Gitter statt. Dadurch wird das Gitter geheizt und Diffusionsprozesse beginnen. Zudem kann es zu Phasentransformationen kommen (Schmelzen, Verdampfen, Sublimation) [67–69]. Genutzt wurde dieses Modell, um die Radien der Spuren durch Ionen-einschlag auszurechnen [70]. Mathematisch ausgedrückt wird dieses Modell über zwei gekoppelte Wärmediffusionsgleichungen [71]:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t}(\vec{r}, t) = \nabla \cdot [K_e \nabla T_e(\vec{r}, t)] - g(T_e(\vec{r}, t) - T_G(\vec{r}, t)) + A(\vec{r}, t) \quad (2.12)$$

$$C_G(T_G) \frac{\partial T_G}{\partial t}(\vec{r}, t) = \nabla \cdot [K_G \nabla T_G(\vec{r}, t)] + g(T_e(\vec{r}, t) - T_G(\vec{r}, t)) \quad (2.13)$$

Die Variable $C_{e,G}$ ist die spezifische Wärmekapazität, $K_{e,G}$ die thermische Leitfähigkeit und $T_{e,G}$ die Temperatur jeweils des Elektronensubsystems (mit dem Index $_e$ gekennzeichnet) und des Gitters (mit dem Index $_G$). Der Vektor \vec{r} be-

zeichnet den Ortsvektor. Die Zeit ist mit der Variablen t gekennzeichnet. Der Ausdruck $A(\vec{r}, t)$ ist der Anregungsterm, der den Energieeintrag in das Elektronensubsystem beschreibt. Der Parameter g ist die Kopplungskonstante, die die beiden Subsysteme miteinander verknüpft. Die Emission von Partikeln wird, wie oben schon angedeutet, auf Verdampfen oder Sublimation zurückgeführt [72, 73].

Das *Exciton-Self-Trapping*-Modell

Das Exzitonen-Selbsteinfang-Modell (*exciton self-trapping*) geht auf Arbeiten von Itoh [74] zurück. Als Exzitonen-Selbsteinfang wird der Prozess bezeichnet, bei dem die Translationsbewegung des Exzitons durch die Kopplung an das Gitter überwunden wird. Die Energie der elektronischen Anregung wird durch eine lokale Gitterverzerrung lokalisiert. Es ist naheliegend, dass bei hohen Exzitondichten von einem Exziton pro Gittereinheitszelle die Gitterstruktur aufgehoben wird und neue Strukturen entstehen können [23]. Die starke Lokalisierung der Energie ermöglicht es zudem, Bindungen des Festkörpers zu brechen. Ein Zusammenhang zwischen Festkörpern, in denen ein solcher Exzitonen-Selbsteinfang möglich ist, und einer Spurbildung wurde bereits in [75] herausgestellt. Das Bild des *Exciton-Self-Trapping*-Modells findet zeitlich vor den thermischen Prozessen statt, die mit dem *Thermal-Spike*-Modell verknüpft sind. Die wichtigste Fragestellung ist, welcher Prozess die wesentlichen Materialveränderungen (z. B. den Schwellwert der Spurbildung) tatsächlich beeinflusst: ob diese im relativ früh ablaufenden Exzitonen-Selbsteinfang begründet liegen (Zeitskala im Bereich von ≈ 100 fs [76]) oder dem später einsetzenden Phasenübergang (einige ps). Wenn der Exzitonen-Selbsteinfang von entscheidender Bedeutung ist, dann wird ein unterschiedliches Verhalten für Systeme, bei denen ein Selbsteinfang auftritt, und solche, in denen er nicht auftritt, erwartet. Itoh teilt dafür die Probensysteme in zwei Kategorien ein [23]. Die in dieser Arbeit verwendeten Probensysteme Strontiumtitanat und Titandioxid sind mit Schwellwerten unter 10 keV/nm der Kategorie II von Itoh zuzuordnen, bei denen das Modell des Exzitonen-Selbsteinfangs eine mögliche Erklärung für Veränderungen darstellt.

Modell der nichtthermischen Phasenübergänge

Ein weiteres Modell zur Erklärung der experimentellen Befunde ist ein Mechanismus, der aus Betrachtungen von intensiver Laserstrahlung auf Materie stammt.

2 Grundlagen

Durch intensive energiereiche Laserstrahlung werden ultraschnelle Phasenübergänge [34, 77–81], Laserablation [82, 83] und kohärente Phononen [84, 85] erzeugt. Die ultraschnellen Phasenübergänge werden mit einem nichtthermischen Phasenübergang erklärt. Durch das hohe Laserfeld kommt es zu einer vorübergehenden Änderung der zwischenatomaren Potentiale. Diese neue Potentiallandschaft regt zu einer Bewegung der Atomrümpfe und zu einem Übergang hin in einen neuen vorübergehenden Zustand an [80, 81]. Nach der Relaxation des elektronischen Systems und damit der potentiellen Energielandschaft kann das Material in eine neue Gleichgewichtskonfiguration relaxieren, welche sich von der ursprünglichen Konfiguration unterscheiden kann. Der Prozess benötigt nur die elektronische Anregung und eine damit einhergehende Änderung in der atomaren Potentiallandschaft, ohne dass kinetische Energie (oder das Pendant, die Temperatur) vom Elektronen- in das Gittersubsystem transferiert werden muss. Dadurch spielt sich dieser Prozess auf Skalen der Gitterschwingungen ab (einige 10 fs)[86].

Beispiele für Simulationen

Die Grundidee, dass durch die hohe Anregung eine neue Potentiallandschaft erzeugt wird oder die Materialeigenschaften massiv beeinflusst werden, wird in den heutigen Simulationen über die Verknüpfung diverser Simulationsmethoden genutzt. Osmani et al. [87] nutzten bereits ein Hybridmodell, bei dem sie die elektronische Anregung, simuliert über eine Monte-Carlo-Simulation, mit den Wärmediffusionsgleichungen aus dem *Thermal-Spike*-Modell verknüpfen. Die mit der Monte-Carlo-Simulation beschriebene Dynamik der Elektronen wird hierbei zur Generierung von geeigneten Startparametern für die in die Wärmeleitungsgleichungen eingebrachten Parameter (wie die Wärmekapazität) genutzt. Anschließend wird über diese Wärmetransportgleichung die zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Gittertemperaturen berechnet.

Die Weiterführung dieser Idee in einem weiteren Hybridmodell zur Beschreibung nichtthermischer Phasenübergänge wird von Medvedev et al. in [86] beschrieben. Er modelliert die Dynamik der Elektronen (wie Osmani in [87]) über eine Monte-Carlo-Simulation und beschränkt sich nur auf die tiefen Löcher und hoch angeregten Elektronen ober- und unterhalb einer gewissen Energieschwelle. Die niederenergetischen Elektronen werden über eine Temperatur genähert. Anschließend wird die Molekulardynamiksimulation für die Modellierung des Gittersystems

2.1 Ionen-Materie-Wechselwirkung

herangezogen. Im ersten Schritt werden aus Startbedingungen ein Anfangsatomgitter für die Molekulardynamik und eine Anfangselektronenverteilung vorgegeben. Die daraus resultierende Energieverteilung, der Hamiltonian, wird über einen Tight-Binding-Ansatz berechnet. Aus seinen Energieeigenwerten ergibt sich die Vorgabe für ein Energiespektrum, das dem Elektronensystem übergeben wird. Dieses Energiespektrum wird zur Berechnung einer neuen Elektronenverteilung verwendet, die für die Simulation der neuen Potentiallandschaft genutzt wird. Aus der neuen Potentiallandschaft ergeben sich Kräfte, die auf die jeweiligen alten Atompositionen wirken. Hier kommt die Molekulardynamik zum Tragen, die die neuen Atompositionen ausgibt. Diese werden für die Berechnung im nächsten Zeitschritt im Hamiltonian genutzt. Es sei jedoch anzumerken, dass dieses Modell bislang nur für die Simulation von Laseranregungen genutzt worden ist.

Sekundärionenformation beim Zerstäubungsprozess

In dieser Arbeit werden geladene Zerstäubungsprodukte, die Sekundärionen, mittels Flugzeitmassenspektrometrie analysiert. Bis heute ist der Prozess der Sekundärionenbildung nicht komplett verstanden. Einen Überblick über diverse Modelle gibt die Veröffentlichung von Williams [88]. Wucher [89] fasst die Bildung von Sekundärionen unter experimentellen Gesichtspunkten zusammen. Williams [88] zeigt eine Abbildung, die anschaulich verschiedene Möglichkeiten der Anregung von Atomen und der Ionisation in einem Energieband-Diagramm darstellt. Sie wurde dieser Arbeit in der Abbildung 2.5 beigelegt. Mögliche Prozesse werden wiedergegeben, die beim Verlassen eines Atoms oder Ions durch Wechselwirkung mit der Oberfläche erfolgen können.

Gezeigt wird jeweils links eine Festkörperbandstruktur mit den bis zur Fermienergie besetzten Elektronen. Rechts ist der Potentialtopf eines vom Festkörper separierten Atoms dargestellt. Beide sind durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt. Die oberen Bilder veranschaulichen Ladungstransferprozesse zwischen dem Festkörper und dem Atom, die mit einem Abregungsprozess (*de-excitation*) verknüpft sind. Es handelt sich um einen resonanten Prozess, das quantenmechanische Tunneln. Ein neutrales angeregtes Atom M^* oder ein neutrales Atom im Grundzustand M gibt ein Elektron an den Festkörper ab und ist dadurch positiv geladen. Dieser Prozess ist nur dann möglich, wenn die Ionisierungsenergie I kleiner als die Austrittsarbeit Φ ist. Alternativ nimmt ein neutrales Atom mit der Elektronenaffinität A größer als die Austrittsarbeit Φ oder ein angeregtes Atom ein Elektron von der Oberfläche auf und wird dadurch negativ geladen.

Die mittlere Bildreihe zeigt einen Ladungstransferprozess, der mit einem Anregungsprozess verknüpft ist. Ein Ion wird durch Aufnahme eines Elektrons neutralisiert, liegt allerdings anschließend in einem angeregten Zustand vor. Die letzte Bildreihe veranschaulicht Prozesse, die eine Anregung der Oberfläche voraussetzen, bevor es zu einer Ionisierung kommt.

Auf Grundlage dieser Überlegungen von möglichen Ionisierungsprozessen wurden Versuche unternommen, den Ionisierungsprozess zu modellieren.

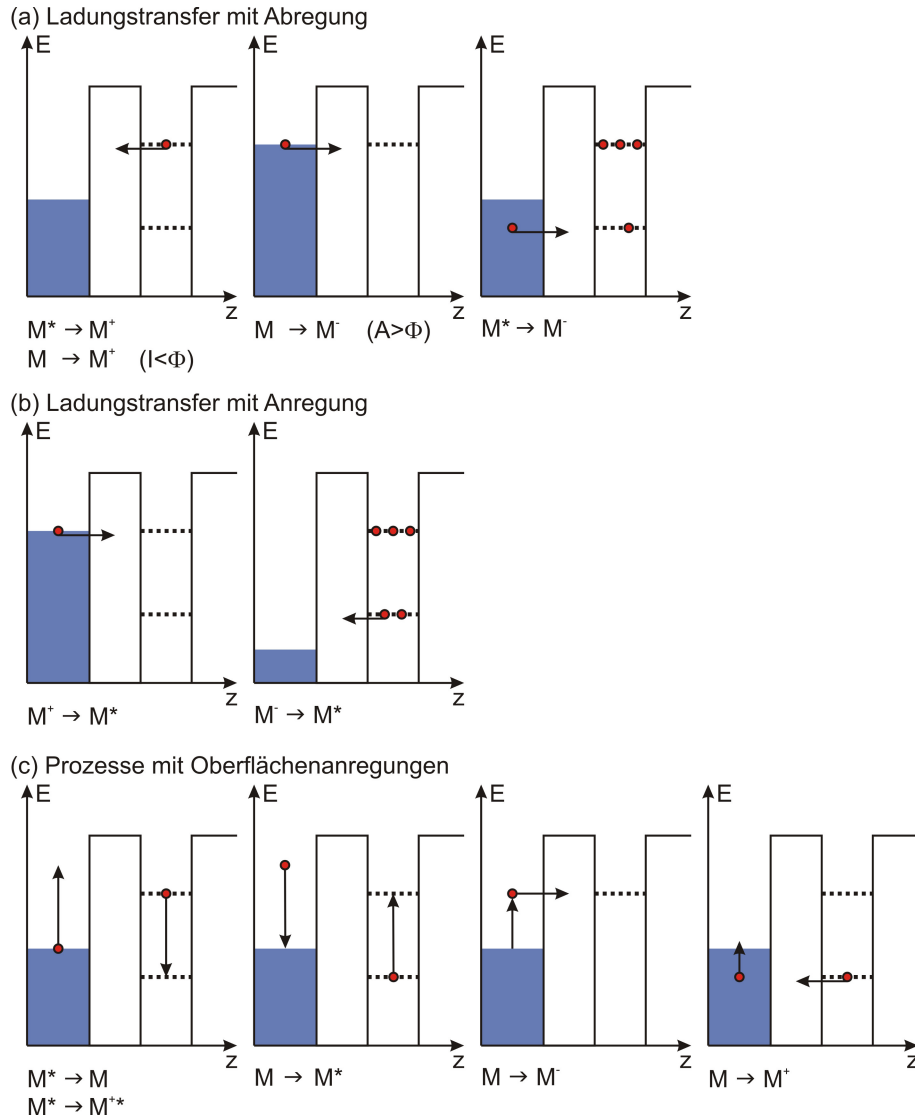


Abbildung 2.5: Vereinfachte schematische Darstellung möglicher Elektronenübergänge zwischen einem die Oberfläche verlassenden Atom und dieser Oberfläche. Gezeigt werden Abstand-Energie-Diagramme. Jeweils links in jedem Diagramm ist in Blau die energetische Besetzung der Festkörperzustände mit Elektronen bis zur Fermienergie dargestellt. Rechts in jedem Diagramm befindet ein eingezeichneter Potentialtopf, der das Atom symbolisiert. In dem Potentialtopf gibt es als gestrichelte Linien dargestellt Energiezustände. Atom und Festkörper sind durch eine Potentialbarriere, die bis zur Vakuumenergie reicht, getrennt. Durch resonante Prozesse (Tunneln) können Elektronen die Potentialbarriere zwischen Festkörper und Atom überwinden. Diese Prozesse führen zu a) Ladungsaustausch, der mit einem möglichen Abregungsprozess des Atoms/Ions einhergehen kann, b) Ladungsaustausch, der mit einem Anregungsprozess einhergehen kann, und c) elektronischen Anregungen zwischen Festkörper und Atom. Jeweils unter jedem Diagramm ist die Bedeutung des Prozesses für das Atom ausgeschrieben. Ein neutrales Atom in seinem Grundzustand wird mit M bezeichnet, ein angeregtes Atom wird mit M^* symbolisiert und ein geladenes Teilchen wird jeweils mit dem Vorzeichen der Ladung als hochgestelltem Index \pm versehen. Die roten Kreise sollen einzelne Elektronen symbolisieren, die sich, durch die Pfeile symbolisiert, entweder entlang des Ortes bewegen (Ladungsaustausch) oder entlang der Energieachse (An-/Abregung). Das Bild orientiert sich an [88].

2 Grundlagen

Hier soll nun zunächst auf das „*Tunneling*“-Modell [89–91] eingegangen werden. Betrachtet werden demnach die Vorgänge, die in den oberen zwei Reihen von Abbildung 2.5 gezeigt werden. Das die Oberfläche verlassende Atom hat ein Ionisierungsenergieniveau $E_a(z)$. Diese Ionisierungsenergieniveau hat zwei Grenzwerte: einen für $z \rightarrow \infty$, die Ionisierungsenergie I (bzw. Elektronenaffinität A für den Fall der Bildung von negativen Ionen) des Atoms, und für $z = 0$, den Energiewert $E_a(0)$ an der Oberfläche. Das Energieniveau koppelt bei Annäherung des Atoms an den Festkörper mit diesem, was ab einem gewissen Abstand z_{sat} zum einen zu einer Anhebung (bzw. einem Absenken im Falle der Bildung von negativen Ionen) des Energieniveaus führt und zum anderen eine Verbreiterung des Energieniveaus $\Delta(z)$ bewirkt. Die Breite ist gegeben durch [89]:

$$\Delta(z) = \frac{\Delta_0}{[e^{4\gamma(z-z_{sat})} + 1 - e^{-4\gamma z_{sat}}]^{1/4}} \quad (2.14)$$

Dabei ist γ die inverse Abklinglänge und $z_{sat} \approx e^2/4E_a(0)$, die so genannte Sättigungsdistanz, bei der die Fermienergie und $E_a(z)$ sich kreuzen [91]. Um nun eine Ionisierungswahrscheinlichkeit abzuschätzen, werden zwei Energien verglichen: zum einen die Energie für die Ionisation $I - \Phi$, zum anderen die Energie, die durch die Unschärferelation $E = \frac{\hbar}{\delta t}$ vorgegeben ist. Das neutrale Atom fliegt mit einer Geschwindigkeit von v_z von der Oberfläche weg. Das bedeutet, ein Elektron kann nur die Zeit δt wechselwirken. Diese Zeit kann über die inverse Abklinglänge γ abgeschätzt werden:

$$\delta t = (\gamma v_z)^{-1} \quad (2.15)$$

Damit ergibt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit zu:

$$\alpha^+ = F \cdot \exp\left(-\frac{I^* - \Phi}{\hbar \gamma v_z}\right) = F \cdot \exp\left(-\frac{v_0}{v_z}\right) \quad (2.16)$$

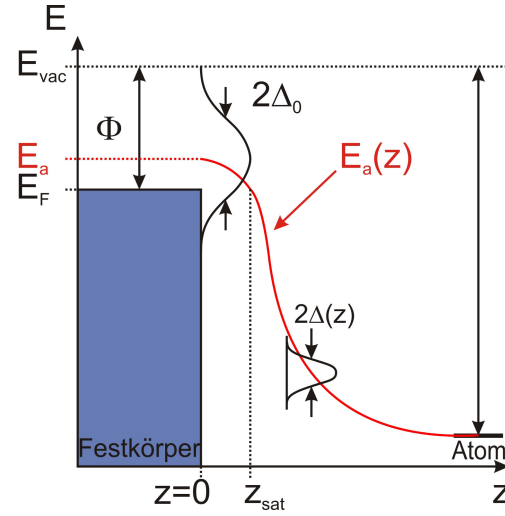


Abbildung 2.6: Einzelelektronenbild eines Atoms mit dem Ionisierungsenergieniveau E_a im Bereich der Festkörperoberfläche. Quelle: [89]

Die Ionisierungsenergie ist etwas modifiziert (I^*), um zu berücksichtigen, dass der Zustand an der Oberfläche verschoben ist. Der Vorfaktor F berücksichtigt den Grenzwert der Ionisierungswahrscheinlichkeit für unendlich hohe Emissionsgeschwindigkeiten.

Nimmt man nun den Fall von Substratanregungen hinzu, wird die Ionisierungswahrscheinlichkeit um einen adiabatischen Term ergänzt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang hängt in diesem Fall von der Temperatur des elektronischen Subsystems T_e ab:

$$\alpha^+ = G \cdot \exp\left(-\frac{I^* - \Phi}{k_B T_e}\right) \quad (2.17)$$

Die Kombination beider Terme wurde für Simulationen bereits verwendet [92]. Dieses Modell kann jedoch die experimentelle Beobachtung, dass Sauerstoff bzw. Oxide auf der Oberfläche die Ionisierungswahrscheinlichkeit um bis zu vier Größenordnungen verändern, selbst wenn man eine oxidinduzierte Austrittsarbeitänderung Φ in Betracht zieht, nicht erklären [89].

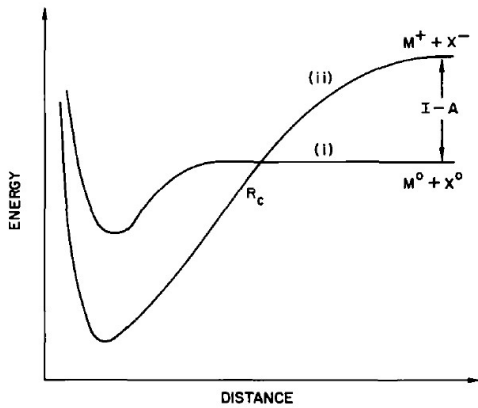


Abbildung 2.7: Schematisches Energiediagramm der kovalenten Energiekurve (i) $M + X$ und der ionischen potentiellen Energiekurve (ii) $M^+ + X^-$, die sich am Punkt R_c schneiden. Quelle: [93]

Ein anderes Modell, das sogenannte *Bond-Breaking*-Modell [88, 89, 91, 93, 94], wird zur Beschreibung dieses Effektes herangezogen und findet Anwendung bei der Beschreibung von ionischen Kristallen und Oxiden. Die Ionisation wird auf einen Dissoziationsprozess zwischen einem die Oberfläche verlassenden Atom und der Oberfläche an sich zurückgeführt. Man vergleicht zwei mögliche Szenarien des Dissoziationsprozesses: einmal verlässt ein neutrales Atom die Oberfläche, wie man es bei einer kovalenten Bindung erwarten kann (s. Abbildung 2.7 (i)), ein anderes Mal verlässt es die Oberfläche als Ion, bedingt durch einen ionischen Charakter der Bindung innerhalb der Oberfläche (s. Abbildung 2.7 (ii)). Für beide Prozesse kann eine Energiekurve der

fläche (s. Abbildung 2.7 (ii)). Für beide Prozesse kann eine Energiekurve der

2 Grundlagen

potentiellen Energie errechnet werden. Diese Kurven schneiden sich, wenn man davon ausgeht, dass beide Zustände nicht interagieren können, in einem gewissen Abstand R_c und können dann innerhalb eines Landau-Zener-Formalismus beschrieben werden. Damit ergibt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit zu [93]:

$$\alpha \approx G \cdot \exp\left(-\frac{2\pi H^2}{\hbar|a|v}\right)_{R=R_c} \quad (2.18)$$

mit dem Übergangsmatrixelement H , der Differenz der ersten Ableitung der Potentialkurven a und der Geschwindigkeit v . Wenn man davon ausgeht, dass der Kreuzungspunkt R_c außerhalb des Abstandes der attraktiven Bindungskräfte der Oberfläche liegt, können der Kreuzungspunkt mit $R_c = e^2/(I - A)$ und die Ableitungsdifferenz mit $|a| \approx e^2/R_c^2$ abgeschätzt werden.

Bei Oxiden ist darauf zu achten, dass es verschiedene Oxidationsstufen gibt, die mit unterschiedlichen Wertepaaren (H, a) beschrieben werden [89].

2.2 Strontiumtitanat

Strontiumtitanat ist eine Keramik aus den Elementen Strontium, Titan und Sauerstoff mit der Stöchiometrie SrTiO_3 . Es liegt bei Raumtemperatur als Kristall in einer kubischen Perowskit-Struktur vor. In der Einheitszelle des Kristallgitters befinden sich auf den acht Ecken des Würfels die Strontiumatome, auf den Seitenflächen des Würfels die Sauerstoffatome und im Zentrum des Würfels ein Titanatom. Abbildung 2.8 verdeutlicht dies grafisch. Die grünen Kugeln versinnbildlichen das Strontiumatom, die blauen Kugeln den Sauerstoff und die orange Kugel das Titan. Die Seitenlänge des Würfels, also die Gitterkonstante, beträgt $0,39059 \text{ nm} \pm 0,0002 \text{ nm}$ [96]. Die Materialdichte liegt bei $5,12$

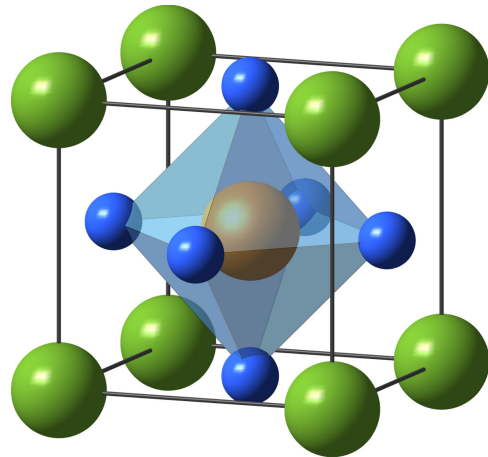


Abbildung 2.8: Einheitszelle von Strontiumtitanat; die grünen Kugeln stehen für die Position von Strontium, blau für Sauerstoff und orange für Titan. Quelle: [95]

g/cm^3 . In dieser Arbeit wichtige physikalische Größen von Strontiumtitanat sind die Schmelztemperatur bei 2353 K, die Wärmeleitfähigkeit von 12 W/m K bei 100 °C und eine hohe dielektrische Konstante ϵ von 300 [97]. Kristalle mit Perowskit-

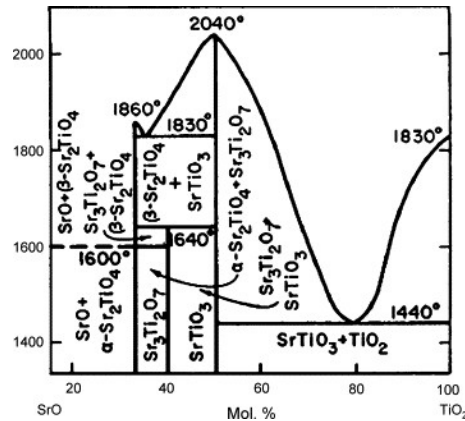


Abbildung 2.9: Phasendiagramm des SrO-TiO₂-Systems. Quelle: [98]

Struktur sind unter anderem bei der Untersuchung von Hochtemperatursupraleitern ins Visier der Forschung gekommen. Im Jahr 1987 wurde die Forschung an solchen Keramiken mit dem Physiknobelpreis geehrt. Strontiumtitanat war damals eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien. Die Übergangstemperatur zur Supraleitung lag jedoch bei 0.3 K und war damit nicht von großer Bedeutung für Anwendungen, führte aber zu den entscheidenden Überlegungen und Entwicklungen hin zu den Hochtemperatursupraleitern [99]. Heutzutage wird die Anwendung von Strontiumtitanat in Feldeffekttransistoren diskutiert und zum Teil angewendet [100, 101].

Da die Bestrahlung von Strontiumtitanat mit Ionen mit einem Energieeintrag einhergeht, der zu einer Temperaturerhöhung der Probe führt, wird in Abbildung 2.9 das Phasendiagramm von Strontiumtitanat beziehungsweise des SrO-TiO₂-Systems dargestellt.

Polierte Strontiumtitanatkristalle stellten sich als ein gutes Modellsystem für Rasterkraftmikroskopieuntersuchungen heraus. Die gelieferten Kristalle der Firma „CrysTec GmbH Kristalltechnologie“ sind auf wenige Nanometer glatt (Rauigkeit $\sim 0,2$ nm) und weisen im Rasterkraftmikroskop gut sichtbare Stufenkanten auf (s. Abbildung 2.10 oder A.11). Die Terrassen sehen dabei körnig und ausgefranst aus. Heizt man den Kristall im Vakuum, kann die Oberfläche geglättet werden. Bei diesem Prozess bilden sich auf der Oberfläche kugelförmige Objekte

2 Grundlagen

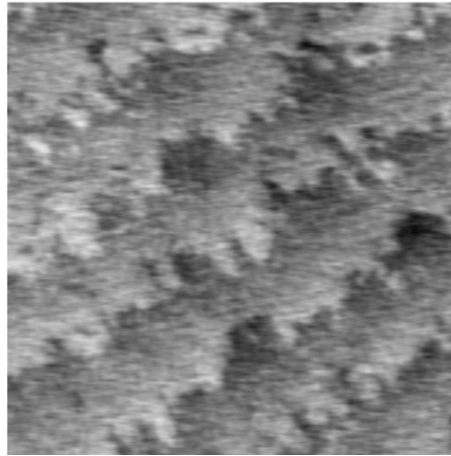


Abbildung 2.10: Rasterkraftmikroskopbild einer *in situ* aufgenommenen sauberen Strontiumtitanatoberfläche mit einer Bildgröße von 800 nm x 800 nm und einer Rauigkeit rms < 1 nm. Quelle: [17]

mit einem Durchmesser von ungefähr 50 nm [102–104]. Die Hügel auf den Terrassen werden dabei auf Strontiumoxid zurückgeführt [103]. Die Entstehung dieser strontiumdominierten Oberfläche wird ausgenutzt, um eine Titandioxidterminierung zu erhalten. Hierzu wird das Strontiumoxid weggeätzt und so eine definierte Oberfläche erzeugt [105].

Strontiumtitanatkristalle wurden bereits in früheren Experimenten innerhalb der Arbeitsgruppe Schleberger zu Untersuchungen ioneninduzierter Modifikationen bereits herangezogen. Hier wurden die ersten Veröffentlichungen zu Spurbildung in Strontiumtitanat von Akcöltekin et al. [16, 17, 21] erstellt. Diese sollen im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

2.2.1 Strukturierung von Strontiumtitanat mit Ionenstrahlen

In Strontiumtitanat kommt es durch den Energieeintrag, den schnelle schwere Ionen einbringen, zu den bereits im Kapitel 2.1.3 erwähnten permanenten Modifikationen. Diese können mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops abgebildet werden und sind als Hügel an der Oberfläche auszumachen (s. Abbildung 2.4 f in Abschnitt 2.1.3). Da bei senkrechter Bestrahlung der Proben nur der Eintrittsbereich des Ions an der Oberfläche liegt, ist die Projektion der Ionenflugbahn auf die Oberfläche minimal. Daher wurden die Proben unter flachen Winkeln $< 10^\circ$ bestrahlt, um den Verlauf der Ionentrajektorie entlang der Oberfläche verfolgen zu können. Eine Projektion der gesamten Trajektorie auf die Oberfläche war hierbei das erklärte

Ziel. Bei diesen verkippten Proben zeigten sich Hügelketten, also separierte entlang der Ionenflugbahn angeordnete Hügel (s. Abbildung 2.4 g). Als Erklärung für diese Hügelketten wird in den genannten Veröffentlichungen von Akçöltekin et al. ein Zweitemperaturmodell (s. *Thermal-Spike*-Modell in Abschnitt 2.1.3) herangezogen, bei dem die Energie des Projektils das Elektronensystem heizt. Bei seiner Bewegung durch den Strontiumtitanatkristall durchfliegt das Ion alternierend Bereiche hoher Elektronendichte, die um den Sauerstoff herum angeordnet sind, und weniger hoher Elektronendichte, um Strontium und Titan herum. Die Anfangselektronendichten wurden über die Dichtefunktionaltheorie berechnet. An den Orten mit hoher Elektronendichte ist das Heizen des Elektronensystems besonders effektiv. Bei einer angenommenen gleichen Kopplung zum Gitter sind somit an den Orten hoher Elektronendichte besonders hohe Gittertemperaturen zu erwarten. Phasenübergänge wie ein meist angenommener Schmelzprozess können an diesen Stellen mit höherer Wahrscheinlichkeit stattfinden. Da jedoch mit flacher werdendem Winkel die Kettenlängen auf der Probe immer stärker in ihrer Länge variieren, was sich in einem größerem Fehlerbalken der Kettenlänge für kleine Einfallswinkel äußert, ist ein erklärtes Ziel dieser Arbeit herauszufinden, was die Ursache für diese Längenvariationen ist. Es stellt sich die Frage, ob es sich um einen physikalischen Prozess handelt, wie etwa die zufällige Streuung des Ions an Atomen aus dem geringen Anteil des nuklearen Bremsvermögens oder Variationen der elektronischen Dichte entlang der Flugbahn, oder ob systematische Fehler, wie eine experimentell bedingte Strahldivergenz, die Ursache für dieses Verhalten ist.

Wie in 2.1.1 bereits erwähnt, erfolgt der Energieübertrag des Projektils bei kinetischen Energien (> 10 MeV) in erster Linie über elektronische Anregungsprozesse (s. Abbildung 2.1). Dass ein elektronischer Anregungsprozess für die Hügelbildung notwendig ist, wie in 2.1.3 bereits erwähnt, kann ebenfalls für Strontiumtitanat experimentell belegt werden. Karlusić wies einen Schwellwert für die Hügelbildung bei einem Bremsvermögen von ungefähr 7 keV/nm nach [18]. Dieses Schwellwertverhalten für die Hügelbildung kann beispielsweise dafür genutzt werden, die Oberflächenmodifikation mit anderen Effekten in Zusammenhang zu setzen. Hier soll untersucht werden, ob beispielsweise die Hügelbildung mit einem Teilchenemissionsprozess verknüpft werden kann.

2.2.2 Zerstäubung von Strontiumtitanatoberflächen

Untersuchungen zum Zerstäubungsverhalten von Strontiumtitanat und anderen Oxiden unter Beschuss mit MeV-Ionen sind bislang in Japan von Matsunami durchgeführt worden [106, 107]. Hierbei wurden unter anderem Zerstäubungsausbeuten von Strontiumtitanat, Titandioxid, Saphir, Siliziumdioxid und einigen anderen Oxiden bestimmt. Dazu wurden die Proben mit verschiedenen Ionen wie Xenon und Iod mit jeweils 198 MeV, Nickel mit 89 MeV und Schwefel mit 80 MeV bestrahlt. Die zerstäubten Teilchen wurden auf Kohlenstofffolien, den *catcherfoils*, aufgefangen und mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Die Ergebnisse für die Zerstäubungsausbeute aus der Veröffentlichung [107] sind in Abbildung 2.11 zu finden. Andere Metho-

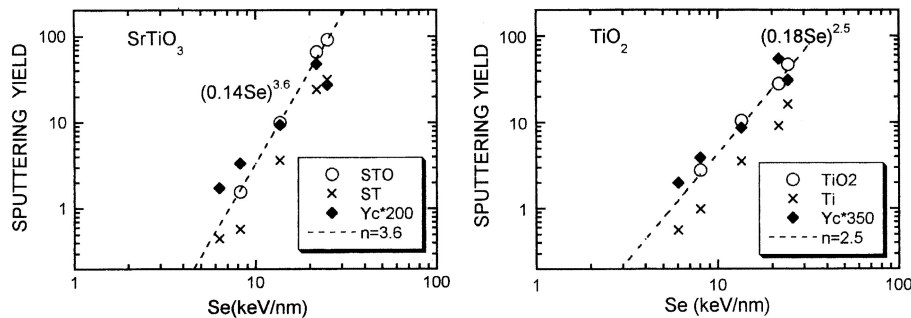


Abbildung 2.11: Zerstäubungsausbeute (*sputtering yield*) in Abhängigkeit vom elektronischen Bremsvermögen (Se) für Strontiumtitanat (links) und Titandioxid (rechts). Die leeren Kreise stehen jeweils für das Signal unter Berücksichtigung des Sauerstoffs und die Kreuze für das Signal ohne Berücksichtigung des Sauerstoffs. Die schwarzen Rauten beziehen sich auf eine aus dem nuklearen Bremsvermögen berechnete Zerstäubungsausbeute. Quelle: [107]

den zur Bestimmung von Zerstäubungsausbeuten wurden für Strontiumtitanat bislang nicht veröffentlicht.

2.3 Fazit

In diesem Kapitel wurden die grundlegenden Mechanismen des Energieeintrags von Ionen über direkte Stöße mit den Atomen des Festkörpers und durch Anregung des Elektronensystems vorgestellt. Diese werden im Rahmen der SRIM-Simulation zur Modellierung des Energieeintrags verwendet. Dabei kann festgehalten werden, dass für kinetische Energien im MeV- bis GeV-Bereich der dominierende Prozess die Anregung des Elektronensystems ist.

Es wurden die Zeitskalen präsentiert, auf denen diese elektronische Anregung stattfindet, nämlich einige Femtosekunden bis Pikosekunden nach dem Einschlag. Die Zeitskalen, auf denen Prozesse der Gitteratome ablaufen, liegen im Bereich von einigen Pikosekunden bis Nanosekunden. Die Auswirkungen des Energieeintrags, wie die Emission von Teilchen, die Amorphisierung des Materials und die Entstehung von Oberflächenveränderungen, wurden vorgestellt. Als Erklärung für die Entstehung der Veränderungen werden verschiedene Mechanismen herangezogen, wie die Interaktion über elektrische Felder im Coulombexplosions-Modell, die thermischen Wechselwirkungen über die Elektronen-Phononen-Kopplung, die Verzerrung des Gitters im Exzitonen-Selbsteinfang-Modell oder die Aufhebung beziehungsweise Störung der interatomaren Potentiallandschaft. Es wurden Simulationen vorgestellt, die gute Übereinstimmungen mit experimentellen Werten liefern können, die allerdings sehr aufwendig sind und zum Teil nur spezielle Probensysteme behandeln können. Das vorgestellte *Thermal-Spike*-Modell, eingebaut in einem Programmcode, wurde in der Vergangenheit für Strontiumtitanat und wird in dieser Arbeit als Modell zur Erklärung von Phänomenen herangezogen. Strontiumtitanat zeigt permanente Strukturen an der Oberfläche sowie eine Teilchenemission unter Ionenbeschuss. Die Frage, die sich daraus ergibt, ist, ob beide Prozesse auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden können beziehungsweise ob dies belegt werden kann.

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

In der Einleitung dieser Arbeit wurden bereits die technischen Ziele dieser Arbeit erwähnt. Diese umfassen den Aufbau einer Anlage, die die Bestrahlung von Proben mit schnellen schweren Ionen ermöglicht. Diese Proben sollen dabei von sonstigen Umwelteinflüssen unbeeinflusst bleiben. Um den Prozess der Spurbildung zu verstehen, sollen die entstehenden Veränderungen im Material detailliert abgebildet werden können. Die Veränderungen sollen dabei nahe an der Oberfläche liegen, da sie dort in der Regel leichter zu analysieren sind. Die Analyse der von der Oberfläche emittierten Teilchen kann weiteren Aufschluss über ablaufende Prozesse geben. Hierfür muss eine Methode zur Analyse dieser emittierten Teilchen installiert werden.

Um diese technischen Ziele zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Ultrahochvakuumanlage mit zwei methodischen Schwerpunkten aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) in zwei Projekten¹ aufgebaut.

Die Bestrahlung von Proben mit schnellen schweren Ionen kann nur an einem Teilchenbeschleuniger erfolgen, der Ionen mit solchen kinetischen Energien bereitstellen kann. Eine solcher Beschleunigeranlage befindet sich in Darmstadt. Dort wurde eine Ultrahochvakuumkammer aufgebaut, die die Proben vor Verunreinigungen durch Adsorbate schützt. Teil dieser Kammer ist ein Bestrahlplatz, an dem Proben unter variablen Winkeln bestrahlt werden können, um ioneninduzierte Veränderungen, also Spuren, die bei sonst üblichen senkrechten Bestrahlungen im Festkörper verlaufen, nahe an die Oberfläche zu bringen. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels 3.1 wird die Anlage zur Bereitstellung der Ionen, der UNILAC, so-

¹ Projektnummer 05K10PGA „Modifikation von Systemen reduzierter Dimension durch Ionenbestrahlung“ und Projektnummer 05K13PG1 „In-situ Untersuchung zweidimensionaler Materialien und MeV-SIMS“.

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

wie der aufgebaute Bestrahlplatz erläutert. Zur Analyse der unter verschiedenen Winkeln bestrahlten Proben mit den ioneninduzierten Strukturveränderungen wurden Rastersondenmikroskope verwendet. Ihr Messprinzip sowie die verwendeten Geräte werden im zweiten Abschnitt dieses Kapitels 3.2 beschrieben. Der dritte Abschnitt 3.3 befasst sich mit den Geräten zur Analyse der zerstäubten Teilchen. Hier steht das neu aufgebaute Flugzeitmassenspektrometer im Fokus der Beschreibung. Die in Darmstadt aufgebauten Anlagenkomponenten wurden bereits detailliert in einer Veröffentlichung [108] beschrieben. Inhaltlich wird auf diese Veröffentlichung in diesem Kapitel Bezug genommen. Einzelne inhaltliche Überschneidungen in Bezug auf den Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers in Darmstadt sind mit der Dissertation von Breuer [109] in diesem Kapitel möglich, da der Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers in Darmstadt gemeinschaftlich durchgeführt wurde.

3.1 Beschuss mit schweren schnellen Ionen — der Beschleuniger

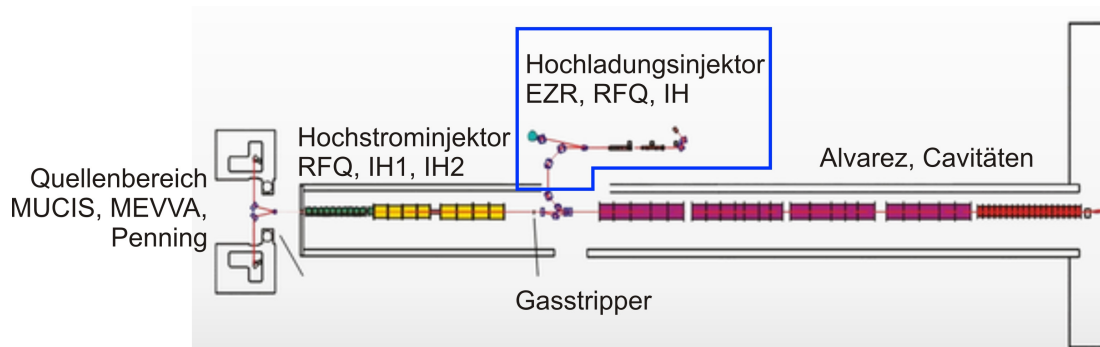


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Linearbeschleunigers UNILAC an der GSI. Links im Bild befinden sich die Ionenquellen. Ionen werden über den Hochstrominjektorbereich bestehend aus den grünen RFQ-Strukturen und gelben IH-Beschleunigern durch einen Gasstripper in die violette Alvarez-Struktur mit anschließenden Einzelresonatoren, den Cavitäten, beschleunigt. Oben im Bild, mit einem blauen Kasten markiert, ist der Hochladungsinjektor mit der EZR-Quelle und einer Vorbeschleunigerstruktur bestehend aus einem RFQ- und einem IH-Beschleuniger zu sehen. Quelle: [110]

Die Erzeugung von schweren schnellen Ionen erfolgt am Teilchenbeschleuniger der „GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH“ (im Folgenden als GSI bezeichnet) in Darmstadt. Während vorher beantragter Strahlzeiten be-

3.1 Beschuss mit schweren schnellen Ionen — der Beschleuniger

kommt der Strahlabnehmer die in Absprache mit den Koordinatoren der Strahlzeiten gewählten Ionen zur Verfügung gestellt. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des ersten Teils des Beschleunigers, die hier kurz erklärt wird. Im linken Abschnitt des Bildes, einem der Startbereiche für die Ionen, befinden sich zwei Quellenbereiche. An diese schließt sich der grün und gelb markierte Hochstrominjektorbereich an. An dessen Ende befindet sich eine Gasstrippervorrichtung, in welcher weitere Elektronen von den vorbeschleunigten Ionen abgestreift werden. Es folgt ein Einkoppelbereich für die Ionen in die nachfolgende Beschleunigerstruktur. Gleichzeitig wird dieser Abschnitt als Umlenkbereich für jene Ionen genutzt, die aus dem Hochladungsinjektor kommen und zur Weiterbeschleunigung in die Beschleunigerstrukturen umgelenkt werden müssen. An diesen Bereich schließt sich die Beschleunigerstruktur an. Sie besteht aus den lila gezeichneten Alvareztanks und den rot gezeichneten 15 Einzelresonatoren. Insgesamt bildet dieser Aufbau den 120 Meter langen Linearbeschleuniger UNILAC (Akronym für **UNI**versal **L**inear **AC**celerator). Am Ende des UNILACs befinden sich Umlenkmagnete, die die Ionen auf einzelne Experimente verteilen. Eines dieser Experimente steht am sogenannten M-Zweig der Materialforschung der GSI. Dort befindet sich die in dieser Arbeit benutzte Bestrahlungskammer mit dem angebauten In-situ-Rastersondenmikroskop (s. Abschnitt 3.2.2) und dem Flugzeitmassenspektrometer (s. Abschnitt 3.3.1).

3.1.1 Ionenquellen

Am Beginn der Experimente steht die Erzeugung von Ionen. Diese werden zunächst in einem Plasma mit hohen Ionendichten generiert und anschließend aus diesem Plasma extrahiert. Am UNILAC gibt es unterschiedliche Quellen für die Ionenerzeugung, die *Penning*-Ionenquellen [111], die *Multicusp*-Ionenquellen (MUCIS) [112, 113], die *Metal Vapor Vacuum Arc*-(MEVVA-)Ionenquellen [114] und die Elektron-Zyklotron-Resonanz-(EZR-)Ionenquellen [115]. Diese Quellen können grob in zwei Kategorien unterteilt werden: jene, die eine hohe Anzahl von Teilchen, also eine hohe Strahlintensität, liefern, und jene, die hochgeladene Teilchen liefern. Die ersten drei Ionenquellen gehören zu den Hochstromquellen, während die EZR-Ionenquelle für die Erzeugung hochgeladener Ionen genutzt wird. Für die in dieser Arbeit vorgenommenen Experimente mit dem Flugzeitmassenspektrometer am M1-Zweig sind Parameter wie die Wiederholraten, die

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

Pulslängen und Ströme im Puls wichtig. Daher sollen die Quellen hier kurz erwähnt werden. Für die Betrachtung von Einzelionenexperimenten, wie sie bei der Analyse einzelner Ionenspuren genutzt wurden, spielten die einzelnen Strahlparameter eine untergeordnete Rolle. Die Pulsstruktur und Wiederholrate beeinflusste hierbei lediglich die benötigte Zeit zum Sammeln von Einschlägen pro Flächenelement, die Fluenz.

Innerhalb der Penning-Ionenquelle überlagern sich elektrische und magnetische Felder. Elektronen in dieser Quelle werden durch die elektrischen Felder beschleunigt und über die starken magnetischen Dipolfelder auf Spiralbahnen gelenkt, wodurch sich ihre Flugstrecken innerhalb der Quelle vergrößern. Dabei stoßen sie auf die für das Experiment gewählten Atome und schlagen weitere Sekundärelektronen aus diesen Atomen heraus. Die Atome ionisieren und können als Sekundärionen über Stöße weitere Ionisierungsprozesse auslösen. Durch eine Öffnung in der Kathode der Quelle können die positiv geladenen Ionen austreten und weiter beschleunigt werden. Die Penningquelle kann sowohl Gas- als auch Metallionen bereitstellen und ermöglicht eine maximale Wiederholrate von 50 Hz und Pulslängen von 5 ms mit Strömen von einigen hundert μA .

Die MEVVA-Ionenquelle nutzt eine Lichtbogenentladung zur Ionenerzeugung. Dabei wird das Material der Kathode im Lichtbogenplasma verdampft und liefert Metallionen, die mit mA-Strömen und Ladungszuständen bis 3^+ die Quelle verlassen. Die typischen Wiederholrate bei diesem Quellentyp ist 1 Hz bei einer Pulslänge von 0,5 ms bis 1 ms.

Die Multicusp-Ionenquelle ist eine filamentgetriebene Hochstromionenquelle für Gasionen. 60 um einen Hohlraum angeordnete Magnete sorgen in dieser Quelle für das „multi cusp“-Feld, ein radiales magnetisches Multipolfeld von 1,8 T. Dieses Feld beschränkt das Plasma in der Quelle. Die Wiederholraten für die Strompulse dieser Quelle liegen bei 5 Hz mit 1 ms langen Pulsen.

Die für hochgeladene Ionen genutzten Quellen sind EZR-Ionenquellen mit unterschiedlich starken Magnetfeldern. In ihnen wird durch Spulen und Permanentmagnete (1 T und 1,2 T) ein Multipolmagnetfeld erzeugt. Durch die Einkopplung von Mikrowellen ($f = 8 \text{ GHz}$ bis 18 GHz) wird Energie auf die Elektronen innerhalb einer Gaswolke transferiert und das entstehende Plasma mit Energie versorgt. Ist die Elektron-Zyklotron-Resonanzbedingung innerhalb der Quelle erfüllt, also die Frequenz der Mikrowelle ein Vielfaches des Produktes aus Magnetfeld und

3.1 Beschuss mit schweren schnellen Ionen — der Beschleuniger

dem Ladungs-zu-Masse-Verhältnis des Elektrons, können Elektronenenergien bis zu einigen 100 keV und hierdurch, im Vergleich zu den anderen Quellentypen, hohe Ladungszustände der Ionen (z.B. $^{124}\text{Sn}^{17+}$ oder $^{136}\text{Xe}^{18+}$; s. [116]) erreicht werden. Es lassen sich nach einer Ionenextraktion Strahldichten von 1 mA/cm^2 erreichen. Von Wasserstoff bis Blei können alle stabilen Elemente des Periodensystems zur Ionenerzeugung verwendet werden [117].

3.1.2 Der UNILAC

Wie schon in Abbildung 3.1 gesehen, besteht der UNILAC aus verschiedenen Abschnitten: dem Hochstrominjektorbereich bestehend aus **Radio-Frequency-Quadrupole**-(RFQ-)Strukturen (grün in Abbildung 3.1) und zwei **Interdigital-H-Mode**-(IH-)Strukturen (gelb in Abbildung 3.1), gefolgt von dem Gasstripper und der Alvarezstruktur sowie den sich anschließenden Einzelresonatoren. Das wesentliche Funktionsprinzip dieser Beschleunigerstrukturen ist die Beschleunigung der Ionen mit Hilfe von hochfrequenten Wechselspannungen entlang einer geraden Strecke. Der UNILAC muss daher gepulst betrieben werden und hat eine maximale Wiederholrate von 50 Hz. Da drei Quellen gleichzeitig Ionen einspeisen können, ist es möglich, die 50 Hz auf drei verschiedene Elemente aufzuteilen und diese Pulse in die einzelnen Experimente zu leiten.

Die RFQ-Strukturen bestehen aus vier Elektroden. In einem transversalen Schnitt sehen die gegenüberliegenden Elektroden hyperbelförmig aus. Dabei ist der Abstand des einen gegenüberliegenden Elektrodenpaares immer dann maximal, wenn der Abstand des andern Elektrodenpaares minimal ist. Entlang der longitudinalen Richtung verlaufen die Elektroden sinusförmig. Das Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung ($f = 36, 136 \text{ MHz}$) an die Elektroden sorgt für ein Quadrupolfeld, welches fokussierend wirkt und eine stehende Welle in der Struktur bildet. Die sinusförmige Strahlachse zeigt abwechselnd in und gegen die Strahlrichtung. Dies sorgt dafür, dass der Ionenstrahl in Teilchenpakete geschnürt und gleichzeitig permanent beschleunigt wird [111, 118].

Bei der IH-, der Alvarez-Struktur [119] und den Einzelresonatoren handelt es sich um Driftröhrenbeschleuniger. Über eine hochfrequente Wechselspannung und die geometrischen Größen - die Anordnung von Driftröhren im Inneren großer Tankstrukturen und deren Volumen - bilden sich stehende Wellen aus. Eine transversale Mode dieser stehenden Welle sorgt dafür, dass die zu beschleunigen-

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

den Teilchenpakete, während sie sich zwischen zwei Driftröhren befinden, immer ein beschleunigendes elektrisches Feld erfahren. Während der Phase des Zurückschwingens der Mode fliegen sie durch die Driftröhren und sind dort vom Feld abgeschirmt. Die Frequenz der IH-Strukturen beträgt genau wie beim RFQ 36,136 MHz. Die Energie pro Nukleonenmasse liegt nach dem Hochstrominjektorbereich zwischen 743 keV/u und 1395 keV/u. Die Alvarez-Strukturen laufen mit einer Frequenz von 108,41 MHz. Am Ende jedes Alvarez-Tanks haben die Ionen eine bestimmte Energie pro Nukleonenmasse. Die Schritte sind 3,6 MeV/u, 5,9 MeV/u, 8,6 MeV/u und 11,4 MeV/u. Anschließend können diese noch durch die 15 Einzelresonatoren in der Energie abgestimmt werden.

Da die elektrischen Felder in den Beschleunigern immer auf die Ladung der Ionen wirken, sind hohe Ladungszustände (Masse/Ladung $\approx 8,5$) für die Beschleunigung in den Alvarez-Strukturen notwendig. Aus der EZR-Quelle kommen die Teilchen schon mit dem hohen Ladungszustand heraus und müssen lediglich auf Geschwindigkeit gebracht werden. Die Ionen aus den Hochstromquellen weisen meist geringe Ladungszustände von 1^+ bis 5^+ auf. Daher passieren sie noch einen Gas-Stripper [120, 121]. Beim Durchflug durch das Gas streifen die Ionen weitere Elektronen ab und können so den für die weitere Beschleunigung benötigten Ladungszustand bekommen [122].

3.1.3 Vom UNILAC zum Bestrahlplatz — der M1-Zweig

Abbildung 3.2 zeigt eine maßstäbliche Skizze des M-Zweigs und das Ende des UNILACs. Nach der Beschleunigung im UNILAC werden die Ionenpakete in den M-Zweig der Materialforschung an der GSI umgelenkt. Dort befindet sich seit 2014 ein weiterer Stripper mit Umlenkmagnet, bei dem der Ladungszustand nochmals verändert und selektiv ausgewählt wird. So wird hiermit ein Ladungszustand von $^{197}\text{Au}^{53+}$ erreicht. Im M-Zweig angekommen gibt es drei Verzweigungen hin zu verschiedenen Experimenten: der M1-Zweig mit einem Rasterelektronenmikroskop [123] und dem im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelten Versuchsaufbau, der M2-Zweig zur Untersuchung von Strukturveränderung mittels Röntgenbeugung und der M3-Zweig mit optischen Spektroskopiemethoden wie Raman- oder Infrarotmessungen [124].

Folgt man gedanklich dem Weg eines Ions vom UNILAC zum M1-Zweig, so muss dieses zu Beginn des M-Zweigs zunächst zwei Ventile (UMA und UM1) passieren.

3.1 Beschuss mit schweren schnellen Ionen — der Beschleuniger

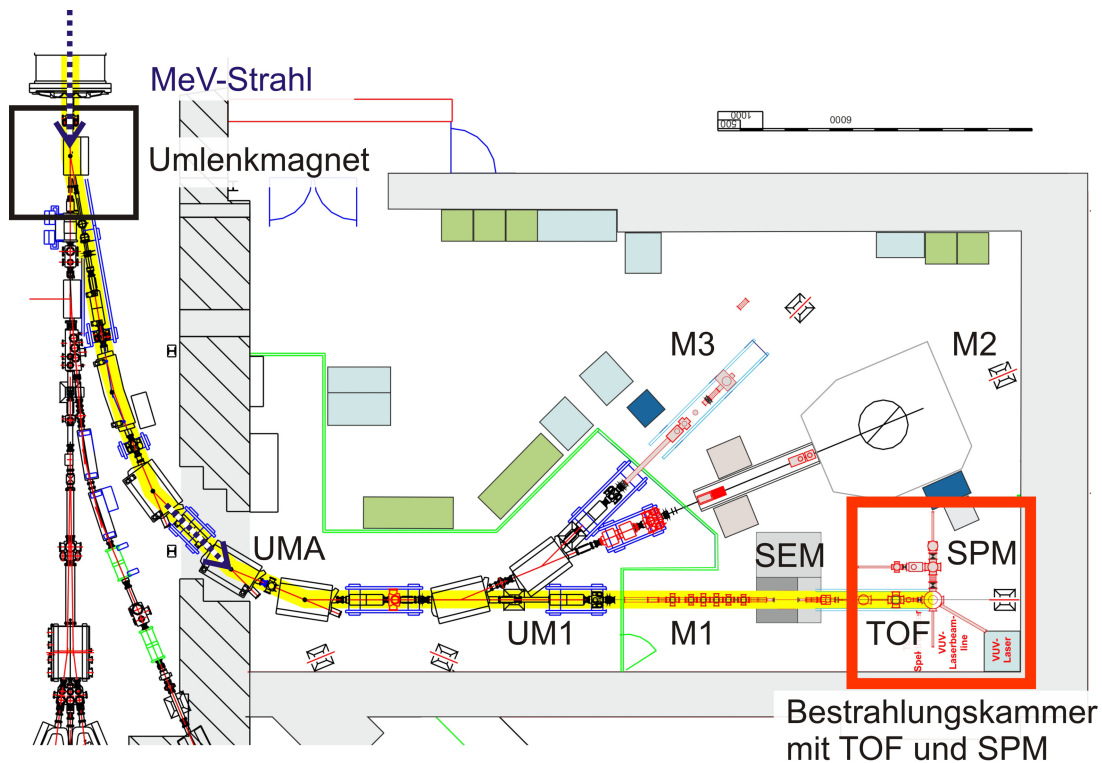


Abbildung 3.2: Maßstäbliche Skizze des M-Zweigs. Von oben links kommt der mit einem blau-weißen Pfeil markierte MeV-Ionenstrahl und wird über den Umlenkmagneten in den M-Zweig geleitet. Hier steht er verschiedenen Experimentierplätzen (M1, M2 und M3) zur Verfügung. Am Ende der M1-Linie befindet sich das In-situ-Rasterelektronenmikroskop (SPM) und das Flugzeitmassenspektrometer (TOF). Auf dem Weg dorthin passiert der Strahl die Ventile UMA und UM1 und das Rasterelektronenmikroskop (SEM).

Das Ventil UMA ist so eingestellt, dass es sich nur dann öffnen lässt, wenn die Türen zur Experimentierhalle nach einer Prozedur des Strahlenschutzes verschlossen sind. Dies soll verhindern, dass sich während der Bestrahlung Menschen in der Halle aufhalten und möglicher Strahlenbelastung ausgesetzt werden. Zudem dienen diese Ventile als Schutz des Vakuums zwischen dem M1-Zweig und dem UNILAC, falls Arbeiten an den Vakuumsystemen vorgenommen werden müssen. Hinter dem Ventil UM1 befindet sich ein verfahrbarer Leuchtschirm mit Kamerasystem. Dieser wird genutzt, um die Strahllage im M1-Zweig zu überprüfen. Im Anschluss folgt eine Blende mit Durchmesser von 3 mm oder wahlweise 6 mm. Der Strom auf der Blende kann ausgelesen werden und mit dem Strom in einer sich anschließenden Faradaytasse (*Faraday cup*) verglichen werden. Hiermit lassen sich Fluenzmessungen für die durchgeführten Bestrahlungsexperimente realisieren. Eine detaillierte Anleitung dafür findet sich im Anhang A.1. Es folgt

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

das Rasterelektronenmikroskop, eine weitere Faradaytasse sowie eine differentielle Pumpstrecke, um UHV-Bedingungen zu ermöglichen, und zum Schluss die neu aufgebaute UHV-Bestrahlungskammer.

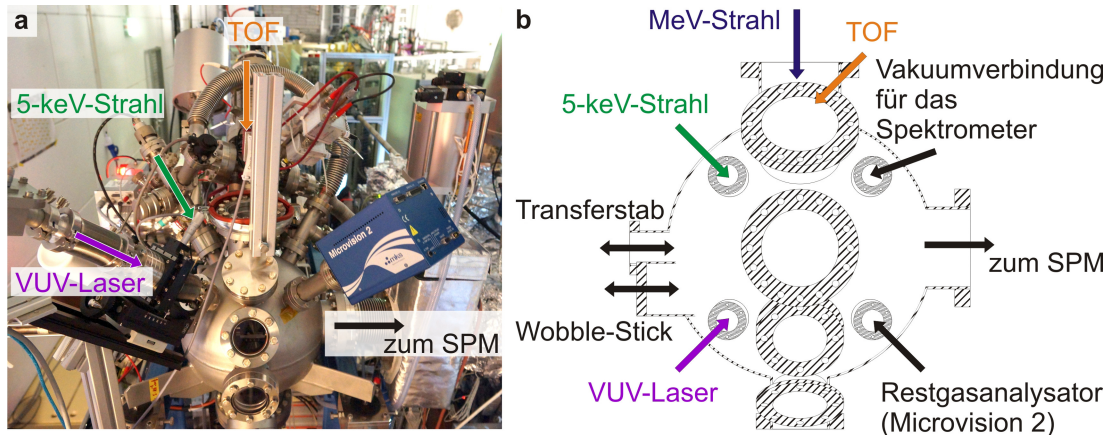


Abbildung 3.3: a) Foto der Bestrahlungskammer, b) schematische Darstellung der Kammer in Aufsicht. Orange eingezeichnet ist in beiden Bildern das Spektrometer (TOF), violett eingezeichnet ist der Eintritt des VUV-Lasers, grün deutet die keV-Ionenkanone an.

Abbildung 3.3a zeigt ein Foto und 3.3b eine Skizze der Bestrahlungskammer in Aufsicht. Auf den oberen Flanschen der Kammer befinden sich das Flugzeitmassenspektrometer (s. Abschnitt 3.3.1), eine 5-keV-Ionenkanone (umgebaute IQ-100, Leybold), ein durch seine blaue Metallverkleidung erkenntlicher Restgasanalysator (Microvision 2, MKS Instruments Deutschland GmbH) und ein *xyz*-Manipulator mit einer Kalziumfluoridlinse als Fenster für die Einkopplung eines Vakuumultraviolett lasers (kurz VUV-Laser) in die Kammer. Zusätzlich befinden sich ein Transferstab und ein *Wobble-Stick* an dieser Kammer. Ihre Funktion wird in Abschnitt 3.2.2 näher erläutert. Auf den nicht gezeigten unteren Flanschen der Kammer sind die Probenbühne für die Bestrahlung, eine Vakuummessröhre und ein Laserleistungsdetektor montiert.

Das für die Bestrahlung zunächst wichtigste Gerät ist die Probenbühne. Sie positioniert die Probe bezüglich des UNILAC-Ionenstrahls. Abbildung 3.4 zeigt Bilder der Probenbühne. Die Positionierung der Probe erfolgt über zwei durch eine Software gesteuerte Schrittmotoren, die unterhalb der Bühne angebracht sind. Fahren beide Motoren gleichzeitig in eine Richtung, so steuern sie die Höhe der Bühne. Fährt nur einer der Schrittmotoren, so sorgt in einer ersten Version der Bühne ein Zahnrad für eine Kippbewegung (s. Abbildung 3.4 a und b). In einer zweiten Version sorgt statt des Zahnrads ein an einer Schiene gleitender Hebel

3.1 Beschuss mit schweren schnellen Ionen — der Beschleuniger

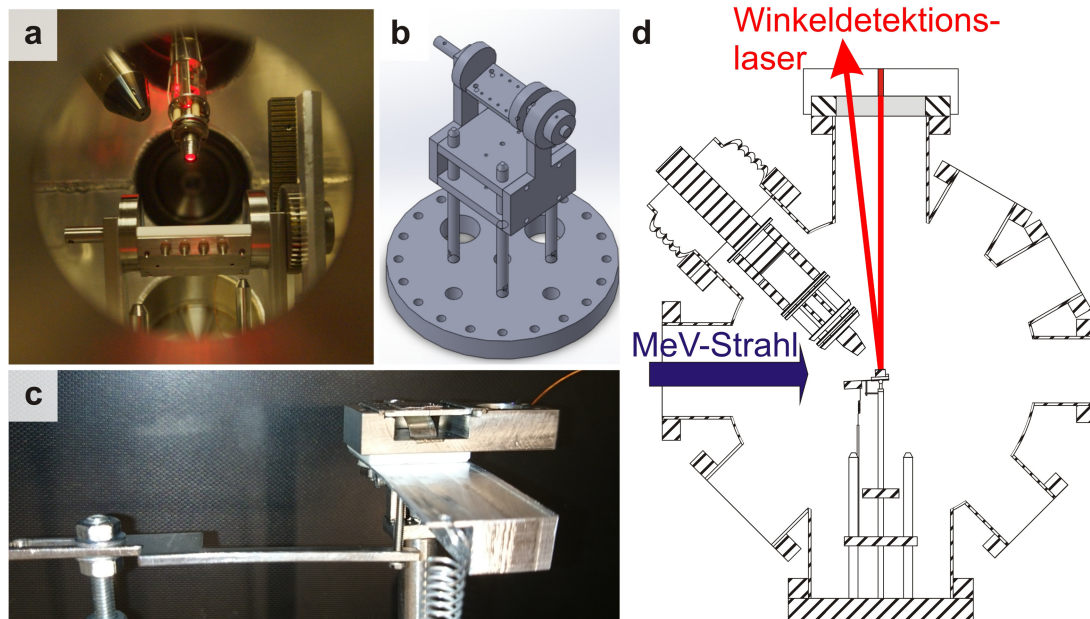


Abbildung 3.4: a) Foto in die Bestrahlungskammer. Man sieht oben die durch einen Laser rot schimmernde Eintrittsöffnung des Spektrometers und oben links im Bild die Austrittsöffnung der keV-Ionenkanone. Beide sind auf die erste Version der Probenbühne gerichtet. An der rechten Seite im Bild sieht man die Zahnradkonstruktion für die Kippbewegung. b) 3D-Darstellung der ersten Probenbühnenversion. An vier Stangen kann der rechteckige Aufbau entlang gleiten. In der Mitte zwischen diesen vier Gleitstangen sitzt eine weitere Stange, die mit dem Schrittmotor und mit dem rechteckigen Aufbau verbunden ist. c) Foto der zweiten Probenbühnenversion. Links im Bild erkennbar ist der Hebelarm für die Kippbewegung. Rechts im Vordergrund sieht man die Feder, die die Probenbühne gegen den Hebelarm drückt. d) Schematische Skizze der Probenkammer in Seitenansicht. Ein roter Laser wird vom oberen Fensterflansch kommend über die Probe zur Winkelbestimmung abgelenkt.

für die Kippbewegung. Die Führungsschiene ist mit einer Feder unter Zugspannung gesetzt (s. Abbildung 3.4 c). Der Hub der Bühne beträgt insgesamt 50 mm. Dieser ist notwendig, um den Transfer der Probe zwischen Bestrahlungskammer und dem Rest des Anlagenteils zu ermöglichen. Die Bühnenhöhe bzw. die der Probe auf der Probenbühne kann über ein Justierfernrohr, welches an der Wand angebracht ist und auch für die Justage der Strahllinie des M1-Zweigs genutzt wird, eingestellt werden. Der Winkelbereich der Bühne liegt zwischen ca. 60° (für den Transfer) und -2° (größere negative Winkel machen keinen Sinn, da dann der Ionenstrahl nicht die Probe trifft und zudem die Gefahr besteht, das Flugzeitmassenspektrometerrohr mit der Bühne zu treffen).

Zur Justage der Probenposition unter streifendem Ioneneinfall kann auf dem oberen Fensterflansch ein Plexiglasaufsatz mit einem roten Diodenlaser platziert

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

werden. Dieser wird von der Probenoberfläche zurückreflektiert und kann, sofern der Winkel $< 5^\circ$ ist, durch den Fensterflansch und das Plexiglas wieder austreten (s. Abbildung 3.4 d). Hiermit können Winkel mit einer Genauigkeit von $0,5^\circ$ kontrolliert werden. Die Genauigkeit wird durch zwei Gegebenheiten beschränkt. Zum einen muss die Probe genügend reflektierend sein, sonst kann der Laserpunkt schlecht gesehen werden. Zum anderen beschränkt die Fokussierbarkeit des Lasers den Durchmesser auf der Probe auf 4 bis 5 mm. Das visuelle Ablesen des ankommenden Laserpunktes zur Winkelbestimmung wird durch diese Faktoren erschwert.

Für die Experimente zur Zerstäubung von Oberflächen ist die Probenaufnahme der Probenbühne elektrisch nach außen hin kontaktiert. Dadurch ist es möglich, die Probe, unabhängig von dem übrigen Teil der Probenbühne, auf ein elektrisches Potential zu legen.

3.1.4 Röntgenbeugung und Ionenbestrahlung an M2

Am Ende der M2-Linie des UNILACs befindet sich ein Standard-4-Kreis-Röntgendiffraktometer (Seifert 3003TT). Es wird zur Untersuchung von ioneninduzierten strukturellen Veränderungen, wie Amorphisierungsprozesse oder Phasenübergänge und Verspannungen, durch Aufnahme von Röntgenspektren verwendet [125]. Das Gerät befindet sich unter Vakuum und ist mit einem positionssensitiven Detektor ausgestattet. Bei Messungen wird das Röntgenlicht, die Kupfer- K_α -Linie, unter einem Winkel θ auf die Probe gestrahlt. Ein Detektor nimmt die Intensität des gebeugten Röntgenlichts unter demselben Winkel θ auf. Rastert man den Winkel θ über einen Bereich ab, erhält man verschiedene Röntgenbeugungsmuster und kann über die Braggbeziehung ($n\lambda = 2d \sin \theta$ mit n = Grad des Maximums, λ = Wellenlänge des verwendeten Lichts, d = Netzebenenabstand) Rückschlüsse auf Netzebenenabstände gewinnen.

Im Zuge dieser Arbeit wurde jedoch nicht das Röntgengerät an sich verwendet, sondern lediglich das präzise Goniometer der Anlage. Die Probe sollte unter genauer Kenntnis des eingestellten Winkels bestrahlt und anschließend an der Luft untersucht werden. Es geht hierbei um eine Abschätzung der UNILAC-Strahleigenschaften. Das Goniometer hat eine minimal kontrollierbare Schrittweite von $0,0005^\circ$ bei einer Winkelreproduzierbarkeit von $\pm 0,0003^\circ$.

3.2 Analyse von Strukturveränderungen

Die direkte Beobachtung der Entstehung von Ioneninduzierten Oberflächenstrukturveränderungen ist derzeit nicht möglich. Die Zeitintervalle, in denen diese Prozesse ablaufen, sind mit einigen fs bis ps sehr kurz. Hierfür müssten *Pulse-Probe*-Experimente mit dem Ionenstrahl als Startpuls und einem Laser als Auslesepuls genutzt werden. Die zeitliche Koordination von Ionenstrahlen und Lasern ist derzeit noch nicht mit der notwendigen Präzision möglich. Aus den an der Oberfläche permanent zurückbleibenden Modifikationen können dennoch Rückschlüsse auf die Prozesse beim Einfall der Ionen gezogen werden. Wichtig hierfür sind eine möglichst genaue räumliche Auflösung der geschädigten Bereiche und eine kontrollierte und saubere Umgebung. Als Messmethoden bieten sich Rasterelektronenmikroskope (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) oder -sondenmikroskope (*Scanning Probe Microscope*, SPM) wie Rasterkraft- (*Atomic Force Microscope*, AFM) oder Rastertunnelmikroskope (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) an. Beide Methoden ermöglichen die Analyse der Oberfläche auf atomaren Größenordnungen. Rasterkraftmikroskope liefern Informationen über die Höhe von Objekten und sind bei der Analyse von Isolatoren besser geeignet als Rasterelektronenmikroskope. Im Folgenden sollen hier die in der Arbeit verwendeten Rastersondenmikroskopiesysteme vorgestellt werden: ein an Luft betriebenes Rasterkraftmikroskop (s. Abschnitt 3.2.1) und ein am Teilchenbeschleuniger verwendetes In-situ-Rastersondenmikroskop (s. Abschnitt 3.2.2). Der Betrieb des *In-situ*-Ultrahochvakuum-Rastersondenmikroskops bietet die Möglichkeit, Proben im Ultrahochvakuum (UHV) zunächst zu präparieren und diese nach der Bestrahlung in der Bestrahlungskammer am M1-Zweig direkt zu charakterisieren.

3.2.1 Rasterkraftmikroskopie an Luft — Analysen in Duisburg

Für die Untersuchung der Oberflächenstrukturveränderungen an Luft wird das Rasterkraftmikroskop Dimension 3100 der Firma Veeco verwendet (s. Abbildung 3.5 b und c). Das Prinzip des Rasterkraftmikroskops geht auf die Arbeiten von Binnig, Quate und Gerber [126] zurück. Die Idee dahinter ist, dass eine sich der Oberfläche annähernde feine Spitze ab einem gewissen Abstand zwischen Oberfläche und Spitze eine Kraft erfährt. Diese kann attraktiv oder repulsiv sein. Misst man diese Kraft zwischen Spitze und Oberfläche bei gleichem Abstand an

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

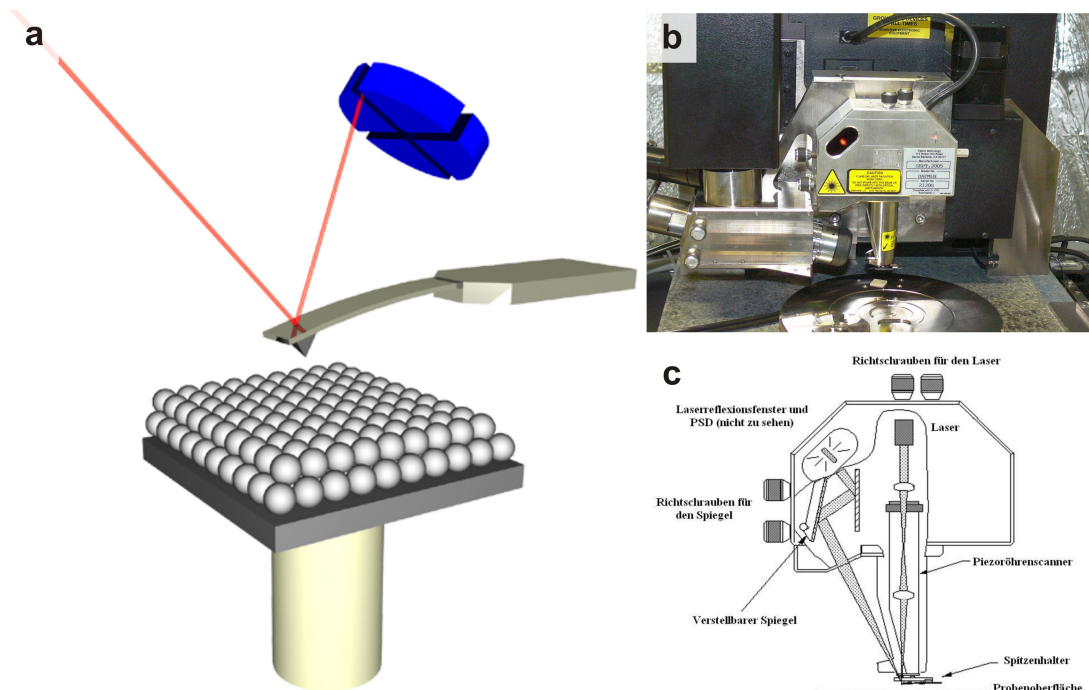


Abbildung 3.5: a) Schematische Zeichnung des Rasterkraftprinzips. Ein Biegebalken (grau) nähert sich der Oberfläche (dargestellt als graue Kugeln). Nähert sich die Spitze des Balkens der Oberfläche, erfährt dieser irgendwann eine Kraft. Diese führt zu einer Verbiegung des Biegebalkens, die über Reflektion eines Laserstrahls (rote Linie) an einem photosensitiven Detektor (blau) gemessen werden kann. Bildquelle: Andreas Reichert; b) Foto der Messeinheit des Veeco Dimension 3100; c) Schematische Darstellung des Laserstrahlengangs im Dimension 3100.

verschiedenen Punkten der Oberfläche, kann so eine Kraftkarte erstellt werden. Man spricht vom sogenannten Modus konstanter Höhe. Alternativ kann man die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche konstant halten und reguliert den Abstand, sodass eine Höhenänderungskarte für jeden Punkt angelegt werden kann, der Modus konstanter Kraft.

Bei dem hier beschriebenen Aufbau wird eine Spitze aus Silizium mit einem Spitzendurchmesser < 10 nm verwendet (NCHR-Spitze). Diese Spitze sitzt am vorderen Ende eines geätzten Biegebalkens (*cantilever*) mit der feinen Spitze an der Biegebalkenunterseite. Um die Kraft zwischen Oberfläche und Spitze zu bestimmen, wird ein Laserpunkt auf die Rückseite des Biegebalkens gerichtet, dort reflektiert und zu einem Detektor gelenkt. Abhängig von der Auslenkung des Biegebalkens, also auch abhängig von der auf die Spitze wirkenden Kraft, ändert sich die Position des reflektierten Laserpunktes auf dem Detektor, dem ortsempfindli-

3.2 Analyse von Strukturveränderungen

chen viersegmentigen Positionssensor (s. Abbildung 3.5 a). Die möglichst genaue Positionierung der Spitze bezüglich der Probe erfolgt über Piezokristalle.

Das Rasterkraftmikroskop Dimension 3100 bietet als Messmodus den sogenannten „*Tapping-Mode*“ oder auch „*Intermittend Contact-Mode*“. Dazu wird der Biegebalken durch einen Piezokristall vor der Annäherung an die Oberfläche in eine harmonische Schwingung versetzt. Die Frequenz dieser Schwingung liegt bei der Resonanzfrequenz des Biegebalkens (bei den NCHR-Spitzen bei ungefähr 300 kHz). Der Biegebalken mit der Spitze vorne fängt dadurch mit einer gewissen Amplitude bei gleicher Frequenz an zu schwingen. Diese Schwingung ist bei der Detektion um eine gewissen Phasen verschoben. Die typischen Amplituden dieser Schwingung des Biegebalkens für den Aufbau liegen im Bereich von 20 nm bis 100 nm und können über die Anregungsamplitude des Piezokristalls eingestellt werden.

Nähert sich die schwingende Spitze der Oberfläche, kommt es zu einer Wechselwirkung der Oberfläche mit der Spitze. Dadurch ändern sich die charakteristischen Größen der Schwingung, die Amplitude, die Frequenz und die Phasenverschiebung. Die für die Bildgebung wichtige Größe in diesem Betriebsmodus des Dimension 3100 ist die Amplitude. Beim Annähern der Spitze kommt es zu einer Dämpfung der Amplitude. Gibt man einen Sollwert für die Amplitudengröße vor, kann man den Mess- und Regelkreis des Rasterkraftmikroskops so einstellen, dass eine Abweichung von dem Amplitudensollwert zu einer Annäherung bzw. einem Rückzug der Spitze über eine Piezokristallspannung führt. Man macht also nichts anderes, als eine Messung im Modus konstanter Kraft. Durch Rastern über die Probenoberfläche kann man an jedem Rasterpunkt den Piezospannungswert bzw. die damit verbundene Höhenänderung abspeichern und erhält so eine Karte der Oberflächenhöhe, die Topographie. Der Vorteil dieser Betriebsart des Rasterkraftmikroskops liegt darin, dass die Zeit der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche im repulsiven Kraftbereich gering ist und damit Oberflächenschäden minimiert werden.

Das laterale Auflösungsvermögen des Dimension 3100 liegt zwischen 2 nm und 5 nm und ist im Wesentlichen durch die Spitzengeometrie vorbestimmt. Der *x-y-z*-Scankopf ermöglicht einen Arbeitsbereich von $90\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m} \times 6\text{ }\mu\text{m}$, wobei die *z*-Auflösung im Bereich von 0.05 nm bis 1 nm liegt.

Da das Luft-Rasterkraftmikroskop in Duisburg steht und Proben ohne Schleus-

vorgänge direkt abgebildet werden können, ist dies ein wichtiges Werkzeug zur schnellen Untersuchung von Proben topographien.

3.2.2 In-situ-Rastersondenmikroskopie — Der Aufbau in Darmstadt

Das Rastersondenmikroskop

Bei dem Rastersondenmikroskop als Teil eines UHV-Aufbaus in Darmstadt handelt es sich um ein kommerziell erworbenes „Variable Temperature UHV SPM“ der Firma „Omicron Nano Technology GmbH“. Es ist mit zwei Messmodi ausgestattet, einem Rastertunnel- und einem Rasterkraftmikroskop. Der Piezoscanner des Gerätes ist auf einen Scanbereich x - y - z von $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m} \times 1,5\text{ }\mu\text{m}$ ausgelegt, wobei das Auflösungsvermögen für die Höhenkomponente $z < 0,01\text{ nm}$ beträgt und die laterale Auflösung unter 1 nm liegt und somit atomare Auflösung prinzipiell möglich ist. Ein an der UHV-Kammer angebrachtes Lichtmikroskop mit langer Brennweite wird für die Navigation der Messsonden entlang der Probenoberfläche, für den Messsonden- und Probenaustausch und die Annäherungsprozedur der Messsonde verwendet [127].

Die Rastertunnelmikroskopieoption verwendet metallische Spitzen als Sensoren. Eine solche Spitze wird in die Nähe der Oberfläche gebracht. Zwischen Spitze und Oberfläche liegt eine Potentialdifferenz an. Sind die Abstände klein genug, tritt der quantenmechanische Effekt des Tunnels ein. Obwohl zwischen dem Elektronensystem der Spitze und der Probe noch eine Potentialbarriere besteht, es also in einem klassischen Bild keinen Kontakt zwischen Spitze und Probe gibt, können Elektronen diese Barriere durchtunneln und freie elektronische Zustände auf der anderen Seite der Potentialbarriere besetzen. Die Größe dieses Tunnelstroms ist exponentiell von der Breite der Potentialbarriere und damit von dem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche abhängig. Diese starke Abhängigkeit des Stromsignals vom Abstand wird genutzt, um die Höhen auf der Oberfläche zu bestimmen. Man sollte im Hinterkopf behalten, dass auch eine Änderung der Oberflächenleitfähigkeit bzw. Elektronendichte, etwa durch Fremdatome oder Moleküle, wie eine Höhenänderung interpretiert wird. Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops geht auf Binnig und Rohrer zurück [128, 129].

Das hier verwendete Gerät ist sowohl für Anwendungen mit niedrigem Strom

3.2 Analyse von Strukturveränderungen

(< 1 pA) als auch für Anwendungen mit größeren Strömen bis 330 nA ausgelegt. Der Vorverstärker ist mit einem durch Software gesteuerten Spannungsschalter versehen, der eine maximale Bandbreite von 80 kHz hat und bei dem ein optionaler Spannungs- und Tunnelstromversatzausgleich integriert ist. Die einstellbaren Spannungen zwischen Probe und Messsonde sind ± 5 mV bis ± 10 V und werden an die Messsonde angelegt, während das Probenpotential auf Erde liegt.

Analog zu Abschnitt 3.2.1 verwendet man im Rasterkraftmikroskopiemodus Siliziumbiegebalken mit den nanometergroßen pyramidenförmigen Spitzen am Ende als Messsonde. Je nach Anwendung kann diese Spitze noch speziell gehärtet sein, wenn etwa statt Silizium eine Siliziumnitridspitze verwendet wird. Ebenfalls wird die Reflektion eines Lasers auf eine segmentierte Photodiode zur Detektion der Oberflächen-Spitzen-Wechselwirkung verwendet. Im Fall dieses Gerätes wurden zwei Rasterkraftmikroskopmodi verwendet, der sogenannte „*Contact-Mode*“ und der „*Non-Contact-Mode*“.

Im „*Contact-Mode*“ gibt es einen permanenten direkten Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche. Der Biegebalken wird an die Oberfläche geführt und lenkt sich bei Kontakt aus. Die Auslenkung ist nach dem Hook'schen Gesetz proportional zur wirkenden Kraft. Im Modus konstanter Kraft rastert man über die Probe, der Piezokristall hebt und senkt sich, um die Kraft konstant zu halten, und man erhält so eine Karte der Oberflächenhöhen. Diese Methode ist gut geeignet, wenn man harte Probenoberflächen hat, doch ist es auch sehr

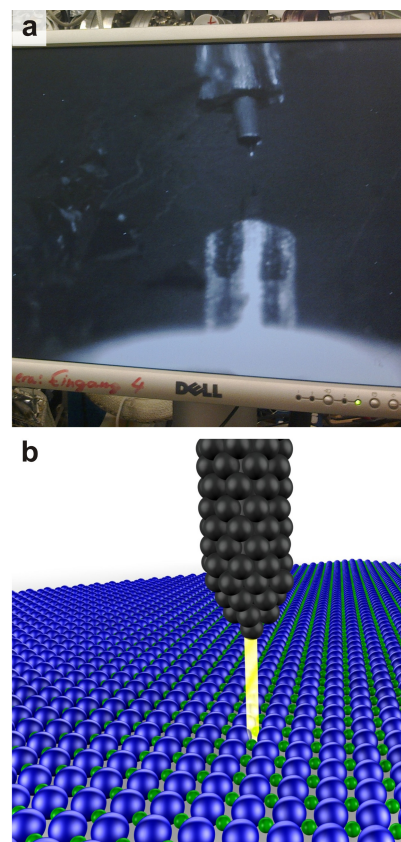


Abbildung 3.6: a) Foto des Kamera-bildschirms. Von unten nähert sich die STM-Spitze der reflektierenden Graphitoberfläche an. b) Schematische Darstellung des Tunnelprozesses. Nähert sich die Spitze (schwarz) der Oberfläche (blaue und grüne Kugeln), so fließt abstandsabhängig ein Tunnelstrom.

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

wahrscheinlich, dass die Probe durch Zerkratzen mechanisch geschädigt wird.

Im „*Non-Contact-Mode*“ oszilliert der Biegebalken mit seiner Resonanzfrequenz f_{Resonanz} , analog zu dem an Luft verwendeten „*Tapping-Mode*“. Im Vakuum wird dabei die Amplitude über einen zusätzlichen Regelkreis konstant gehalten. Beim Annähern der frei schwingenden Spitze an die Oberfläche verändert sich die Resonanzfrequenz des Biegebalkens-Spitzen-Systems. Die Änderung der Resonanzfrequenz df von dem frei schwingenden Fall wird im „*Non-Contact-Mode*“ als Regelgröße verwendet (Frequenzmodulierter Modus nach [130]). Dieser Modus ist direkt verknüpft mit einem hohen Gütefaktor (Q -Faktor) für die Schwingung und garantiert die größte mögliche Auflösung sowie eine Unterscheidung zwischen konservativen und dissipativen Wechselwirkungen [131]. Die Wahl der Spitzen und das Dazuschalten weitere Regelschleifen ermöglicht die gezielte Detektion bestimmter Wechselwirkungen wie etwa magnetischer Momente oder Kontaktpotentialdifferenzen.

Transfer- und Präparationssystem

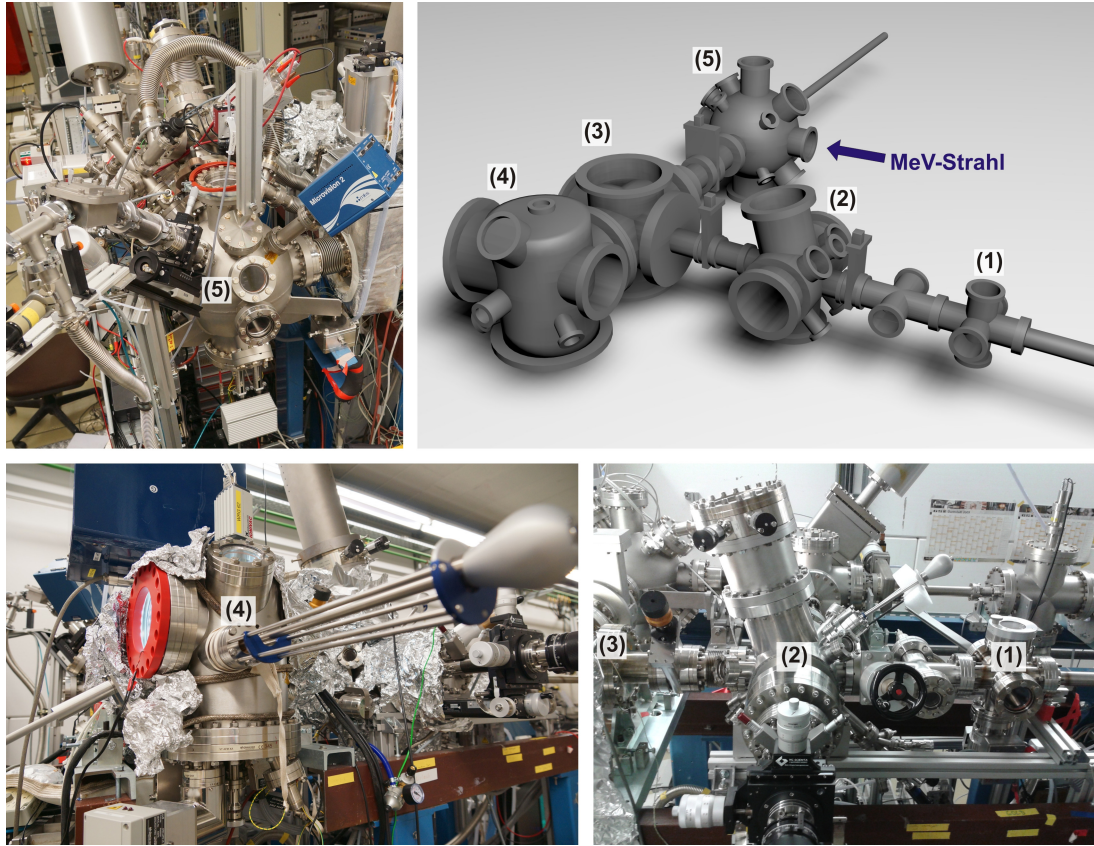


Abbildung 3.7: Fotos und Skizze des Aufbaus. (1) Schleusenbereich, (2) Präparationskammer, (3) Transferkrenz, (4) SPM-Kammer, (5) Bestrahlungskammer.

Der Aufbau der Anlage am M1-Zweig besteht aus vier Bereichen, die über Ventile voneinander getrennt werden können. Abbildung 3.7 zeigt Fotos und eine Skizze dieses Aufbaus. Gezeigt werden der Schleusenbereich (1), der Präparationsbereich (2), der Bereich mit dem Transferkrenz und dem SPM (3,4) und die Bestrahlungskammer (5). Die erste Transferlinie von der Schleuse über die Präparationskammer zum Übergabedoppelkrenz verläuft parallel zur M1-Strahllinie. Die einzelnen Bereiche werden mit handgetriebenen Ventilen getrennt. Das Transferkrenz wiederum liegt auf einer Achse mit der Bestrahlungskammer (s. 3.1.3). Getrennt werden diese Kammern durch ein pneumatisch getriebenes Ventil. Die Schleuse besteht aus einem Doppelkrenzstück (6 x CF63) und einem Kreuzstück (4 x CF63). An das Doppelkrenzstück ist ein 160 cm langer Transferstab angeflanscht. Am Doppelkrenzstück befinden sich zudem zwei Fensterflansche,

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

eine Turbopumpe und eine mit Viton abgedichtete Schnellschlusstür. Die für diesen Bereich benötigte Druckmessröhre ist am Kreuzstück angebracht. Um fünf Proben bzw. Messsonden simultan ins Vakuum einzuschleusen, wurde ein speziell entworfener Transferadapter angeschafft (Ferrovac, s. Abbildung 3.8). Der erste Probenplatz dieses Adapters ist um 45° gekippt und an die Geometrie der Präparationskammer angepasst. Dort befindet sich ein *Wobble-Stick*, der nur die auf dieser Adapterposition sitzende Probe greifen kann, um sie auf einen Manipulator zu versetzen.

Folgt man der Transferachse, reiht sich die Präparationskammer an. Diese beinhaltet den Manipulator (VG Scienta), eine Mikrokanalplatten-Niederenergie-Elektronen-Beugungs-Einheit (*Micro Channel Plate Low Energy Electron Diffraction*, kurz MCP-LEED, Schäfer Technologie), einen Zweifachelektronenstrahlverdampfer und einen Gaseinlass (dieser befindet sich auf der ursprünglichen Position einer Mikroquarzwaa-

ge). Zudem befinden sich die für die Erzeugung von Ultrahochvakuumbedingungen benötigten Komponenten wie eine Turbo-, eine Ionengetterpumpe und eine Druckmessröhre in dieser Kammer. Der Manipulator bietet die Möglichkeit, Proben mit Stickstoff zu kühlen, und beinhaltet zwei Heizoptionen, die Direktstrom- und die Widerstandsheizung. Die Direktstromheizung ist hierbei für die Präparation von Siliziumoberflächen vorgesehen, die Widerstandsheizung zum indirekten Heizen von Proben. Die Temperatur des Heizkopfes kann über zwei Thermoelemente ausgelesen werden. Beim Hochheizen von Silizium wird zudem ein Pyrometer zur Temperaturbestimmung verwendet. Dieses wird über einen Fensterflansch auf die Probe gerichtet. Der Zweifachelektronenstrahlverdampfer hat zwei Verdampfereinheiten, die sowohl aus Tiegeln als auch direkt von Metallstäben verdampfen können. Der Massenfluss kann mit der Mikroquarzwaa- ge kontrolliert werden. Hierbei schwingt ein Quarzkristall und ändert abhängig von der Masse des auf seiner Oberfläche aufgedampften Materials seine Frequenz. Die

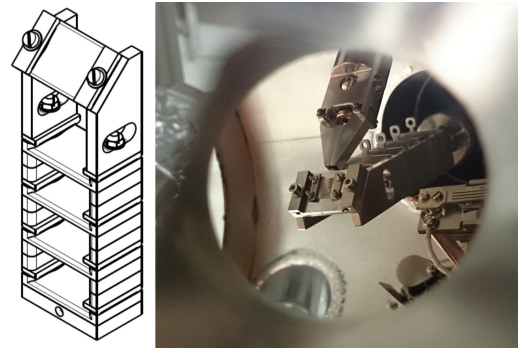


Abbildung 3.8: Technische Skizze und Foto des Transferadapters, beim Einsatz in der Präparationskammer

3.2 Analyse von Strukturveränderungen

Quarzwaage wurde Mitte 2014 im Hinblick auf geplante Experimente durch einen Wasserstoffgaseinlass mit Glühwendel ersetzt. Das MCP-LEED wird zur Untersuchung der Kristallinität der Probenoberfläche genutzt. Durch die Verwendung eines MCPs zur Detektion der gebeugten Elektronen ermöglicht dieses LEED die Nutzung kleiner Ströme im pA-Bereich. So besteht die Möglichkeit zur Analyse selbst schlecht leitender Oberflächen unter Vermeidung großer Aufladungseffekte. Nach der Präparationskammer passiert eine Probe ein weiteres Handventil und kommt durch einen Membranbalg zu einem Doppelkreuz (6 x CF 150). Dieses Doppelkreuz ist die Übergabestelle zum SPM und zu einem weiteren Transferstab, mit dem die Probe zur Bestrahlungskammer transferiert werden kann. In der sich an dieses Transferkreuz anschließenden SPM-Kammer (s. Abbildung 3.7 Nummer 4) befinden sich neben dem SPM ein Probenkarussell für bis zu 12 Proben oder Sonden. Zur Entnahme der Proben von der Transferstange zum SPM und zum Karussell wird ein weiterer *Wobble-Stick* verwendet. Auch hier gibt es wieder eine Druckmessröhre sowie eine Turbo- und eine Ionengetterpumpe mit Titansublimator. Der Transferstab in der Bestrahlungskammer ist mit einem rotierbaren Probenhalterplatz ausgestattet. Die zu bestrahlende Probe wird im Transferkreuz mit dem im SPM befindlichen *Wobble-Stick* in den rotierbaren Probenplatz eingesetzt. Dieser rotierbare Platz ist wichtig, um die Proben auf dem verwendeten Omicron-Probenhalter in die Strahlrichtung zu drehen. In der Bestrahlungskammer kann mit einem weiteren *Wobble-Stick* die Probe entnommen und auf die Probenbühne gesetzt werden.

3.3 Analyse zerstäubter Teilchen

Wie schon im Grundlagenkapitel erläutert kommt es bei der Bestrahlung mit energiereichen Teilchen zu Anregungsprozessen im Material. Diese Anregung sorgt unter anderem für eine Materialemission aus der Oberfläche. Diese Emission kann in Form von neutralen Atomen, Molekülen und Clustern oder einzelnen Ionen sowie geladenen Teilchenkonglomeraten erfolgen. Die Menge und Zusammensetzung der emittierten Teilchen hängt vom bestrahlten Material und der Anregung ab. In den hier vorgenommenen Experimenten verwendeten wir einen neuen Aufbau an der M1-Strahllinie des UNILACs. Dieser wurde im Rahmen des BMBF-Projekts 05K13PG1 geplant und aufgebaut. Er ermöglicht die Analyse von Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchenemissionen hinsichtlich ihrer Masse nach Anregungsprozessen durch schnelle schwere Ionen (*swift heavy ions*, SHI) im MeV/u-Regime und Argonionen von 5 keV. Der Aufbau wird in 3.3.1 beschrieben. Zu Vergleichszwecken wurden Massenspektren an der Ende 2014 in Duisburg eingerichteten SIMS-Anlage aufgenommen. Diese Anlage wird in Abschnitt 3.3.2 erklärt.

3.3.1 Flugzeitmassenspektrometer an M1

In der Bestrahlungskammer des M1-Zweigs befindet sich ein unter 45° zum Ionenstrahl des UNILACs ausgerichtetes Flugzeitmassenspektrometer (*Time-Of-Flight-Mass-Spectrometer*, TOF-MS). Geladene Teilchen werden in diesem Spektrometer bezüglich ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses analysiert. In dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wird die zu untersuchende Oberfläche wahlweise mit SHIs oder 5-keV-Argonionen als Projektil beschossen. Durch den Beschuss kommt es zur Emission von Sekundärpartikeln. Über eine an die Probe angelegte Spannung (U_{target}) wird der geladene Anteil dieser Partikel, abhängig von dem Vorzeichen der verwendeten Spannung an der Probe, in das Spektrometer beschleunigt. Ein Ion der Ladung q und der Masse m erhält demnach im elektrischen Feld eine kinetische Energie mit der Geschwindigkeit v . Es fliegt daraufhin für eine gewisse Zeit Δt durch das Spektrometer (Länge der Driftstrecke Δl).

$$q \cdot U_{target} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \left(\frac{\Delta l}{\Delta t} \right)^2 \quad (3.1)$$

3.3 Analyse zerstäubter Teilchen

Über diese Gleichung bekommt man schnell den Zusammenhang zwischen Flugzeit und dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis:

$$\Delta t \sim \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (3.2)$$

Da nur geladene Partikel analysiert werden können, tragen Neutralteilchen nicht zu dem Signal bei. Um diese Neutralteilchen ebenfalls der Messmethode zugänglich zu machen, wurde der Aufbau um einen Laser erweitert, der diese Teilchen in einem zusätzlichen Schritt vor der Beschleunigung durch das elektrische Feld der Probenbühne nachionisiert.

Signalzusammensetzung

Für die Interpretation der Flugzeitspektren muss Klarheit über die Parameter bestehen, die in die Signalthöhe eingehen (Inhaltlich ist dieser Abschnitt angelehnt an [132]). Ein zentraler Punkt ist, dass die Signalthöhe proportional zum Strom der am Detektor ankommenden Teilchen ist. Dieser Strom hängt von verschiedenen Größen ab. Zum einen braucht man Projektilen, die auf die Oberfläche einschlagen und dort den Zerstäubungsprozess initiieren. Das Teilchensignal ist proportional zur Projektilteilchenzahl N_P bzw. zu dem Primärionenflux I_P . Jedes dieser Projektilen hat eine vom Zielmaterial abhängige Zerstäubungsausbeute Y_{Mat} . Die Signalthöhe eines bestimmten Materials hängt von dessen Konzentration in der Probe im Bereich der Anregung ab. Dies wird mit dem Konzentrationsparameter θ_{Mat} berücksichtigt. Allerdings kann nur der ionisierte Teil dieser zerstäubten Teilchen detektiert werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein zerstäubtes Teilchen die Oberfläche verlässt, ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit α^\pm . Es folgt damit für die Signalthöhe S_{Mat}^\pm :

$$S_{Mat}^\pm \sim I_P \cdot Y_{Mat} \cdot \theta_{Mat} \cdot \alpha^\pm \quad (3.3)$$

Nun muss beachtet werden, dass es für die Zerstäubungsausbeute eine Raumwinkelverteilung $f_\Omega(r, \vartheta, \varphi)$ gibt und Teilchen aus der Oberfläche mit einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung $f_{Emis}(v)$ austreten. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit α^\pm hängt von dieser Geschwindigkeit ab und muss mit der Verteilungsfunktion der Emissionsgeschwindigkeit $f_{Emis}(v)$ gewichtet werden. Das

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

Spektrometer hat zudem nur eine gewisse Akzeptanz für Teilchen innerhalb eines bestimmten Volumens V_{sen} . Dadurch ergibt sich das Signal zu:

$$S_{Mat}^{\pm} = I_P \cdot Y_{Mat} \cdot \theta_{Mat} \cdot \int_{V_{sen}} d^3r \frac{f_{\Omega}(r, \vartheta, \varphi)}{r^2} \int_{v_{min}}^{v_{max}} dv \alpha^{\pm}(v) \frac{f_{Emis}(v)}{v} \quad (3.4)$$

Das sensitive Volumen ist durch das verwendete Spektrometer und dessen Einstellungen vorgegeben. Um den Bereich der Integration über die Geschwindigkeiten zu verstehen, muss man sich klar darüber sein, wie das Experiment zeitlich abläuft. Das Primärion löst Sekundärteilchen aus, welche eine gewisse Zeit $\Delta t_{Verzögerung}$ benötigen, bis sie von der Oberfläche bis in das sensitive Volumen des Spektrometers im Abstand r ankommen. Dort werden sie durch das Beschleunigungspotential U_{target} (s. Gleichung 3.1) in das Spektrometer beschleunigt. Die minimale Sekundärteilchenakzeptanzgeschwindigkeit v_{min} und die maximale Sekundärteilchenakzeptanzgeschwindigkeit v_{max} des Spektrometers kann man sich wie folgt erklären: Ein Teilchen im Abstand r von der Probenoberfläche und innerhalb des sensitiven Volumens hat die minimal mögliche Sekundärteilchengeschwindigkeit, wenn es direkt zum Zeitpunkt des Auftreffens des ersten Primärions ausgelöst wurde und nach einer gewissen Verzögerungszeit $\Delta t_{Verzögerung}$, bevor das Probenpotential U_{target} angelegt wird, und der Dauer des Ionenbeschusses $\Delta t_{Primärionenpuls}$ das sensitive Volumen erreicht hat. Die maximale detektierbare Sekundärteilchengeschwindigkeit v_{max} hat ein Teilchen, das diese Strecke r direkt nach dem letzten Ion in der Verzögerungszeit $\Delta t_{Verzögerung}$ zurückgelegt hat.

$$v_{min} = \frac{r}{\Delta t_{Primärionenpuls} + \Delta t_{Verzögerung}} \quad (3.5)$$

$$v_{max} = \frac{r}{\Delta t_{Verzögerung}} \quad (3.6)$$

Damit gibt die zeitliche Breite des Primärionenpulses $\Delta t_{Primärionenpuls}$ das mit dem Flugzeitspektrometer detektierte Geschwindigkeitsfenster vor, während die Verzögerung $\Delta t_{Verzögerung}$ den Geschwindigkeits(mittel)punkt einstellt, um den herum die Integration über die Emissionsgeschwindigkeitsverteilungsfunktion und die Ionisierungswahrscheinlichkeit erfolgt. Bedingt durch die Pulsstruktur des UNILACs ist die zeitliche Breite des Primärionenpulses $\Delta t_{Primärionenpuls}$ mit 1 ms bis 5 ms sehr lang im Vergleich zu den anderen Zeiten im Experiment. Die typische Größenordnung der Primärionenpulse bei Experimenten mit kommerziellen

Geräten liegt bei 100 ns bis wenige Mikrosekunden. Daher kann der UNILAC wie eine kontinuierliche Ionenquelle betrachtet werden, bei der man über die gesamte Geschwindigkeitsverteilung integriert. Das erste Mal wird das Probenpotential nach ungefähr 50 μs nach dem Beginn des UNILAC-Pulses angelegt. Die zeitliche Verzögerung $\Delta t_{\text{Verzögerung}}$ kann durch das Hochlegen der Probenspannung innerhalb des UNILAC-Pulses als 0 s betrachtet werden. Der betrachtete Abstand r ist im Aufbau bei ungefähr 1,5 mm. Dadurch kann v_{\min} mit ungefähr 0 m/s angenähert werden, während v_{\max} gegen ∞ m/s geht. Man misst im Signal also eine Integration über einen großen Geschwindigkeitsbereich.

Das Spektrometer

Der konkret in dieser Arbeit benutzte Aufbau des Spektrometers basiert auf Plänen von Michael Wahl [133] und wurde in der Arbeitsgruppe Wucher der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen aufgebaut. Abbildung 3.9 zeigt ein Foto des Spektrometers sowie ein Schema der Orte, an denen Spannungen anliegen. Die Ionen (rot gepunktete Linie) passieren zwei Eingangsoptiken, die in dem verwendeten Aufbau auf Erdpotential gesetzt werden ($U_{\text{extractionI}}$ und $U_{\text{extractionII}}$). Es folgen eine elektrostatische Linse mit einer Spannung von ca. 580 V (U_{lens}) und zwei Ablenkplatten mit Spannungen in der Größenordnung von ± 10 V ($U_{\text{left/right}}$ und $U_{\text{forward/backward}}$). Die komplette Optik wird zur Steuerung der Flugbahn der Ionen im Spektrometer genutzt. Nach der Optik durchfliegen die Sekundärionen eine feldfreie Driftstrecke, bis sie im Abbremsfeld (U_{retard}) verlangsamt werden. Über den Reflektor (U_{reflect}) werden sie umgelenkt und passieren das Abbremsfeld erneut, werden hier jedoch auf ihre anfängliche Energie wieder beschleunigt. Über die Nachbeschleunigungsspannung ($U_{\text{acceleration}} \leq |\pm 10| \text{ kV}$) werden die Ionen auf einen Detektor getrieben. Bei diesem handelt es sich um zwei Mikrokanalplatten (*Micro-Channel Plate*, MCP) in Chevron-Anordnung. Zwischen der Vorderseite des ersten MCPs und der Rückseite des zweiten MCPs liegen zur Elektronenerzeugung und Verstärkung des Ionensignals in den MCPs ca. 2 kV an (U_{gain}). Diese Spannung ist einstellbar und wird bei hohen Signalintensitäten verringert. Die entstehende Elektronenlawine wird auf der Rückseite des zweiten MCPs von einem Kollektor, einer Metallplatte mit einem 45 V höheren Potential als die Rückseite des letzten MCPs, eingesammelt und als kurzer Strompuls (MCP Signal) detektiert. Dieser Strompuls wird anschließend über einen Kon-

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

densator ausgekoppelt, weiter über zwei Verstärkerstufen verstärkt und an die Messkarten übergeben.

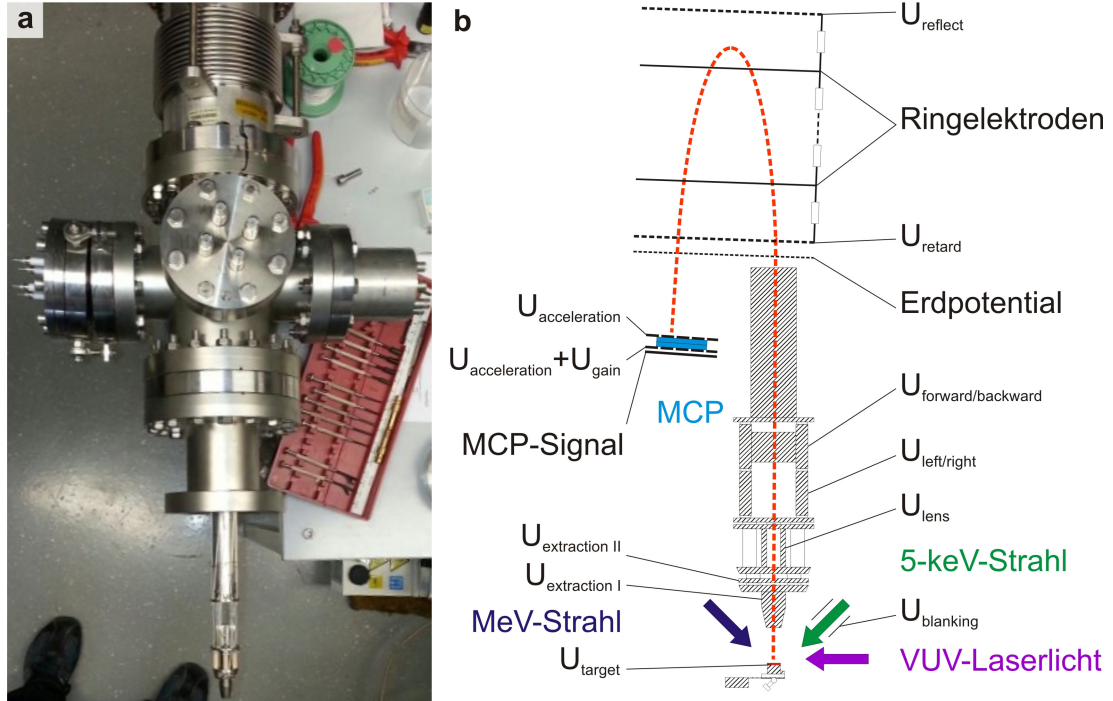


Abbildung 3.9: a) Foto des Flugzeitmassenspektrometers. Im unteren Bereich sieht man die Driftröhre mit den Ionenoptiken und der Eintrittsöffnung, die in der Bestrahlungskammer hinterher auf die Probe gerichtet ist. b) schematische Darstellung des Aufbaus. Rot gepunktet ist die Flugbahn eines Ions im Spektrometer angedeutet. Die Probe (bei U_{target}) wird entweder mit dem grün dargestellten keV-Strahl oder blau dargestellten MeV-Strahl zerstäubt, mögliche Neutraltelchen können mit dem violett eingezeichneten VUV-Laser nachionisiert werden. Die Ionen fliegen durch das Spektrometer und werden durch elektrische Felder fokussiert bzw. abgelenkt, bis sie am MCP ankommen und dort detektiert werden.

Zum Anlegen der Spannungen stehen diverse Netzteile zur Verfügung. Je nach Ladung des zu detektierenden Ions sind die Vorzeichen der Spannungen umzustellen. Die Spannungen $U_{reflect}$, U_{retard} , $U_{extraction I}$, $U_{extraction II}$ und U_{lens} werden von zwei 2-kV-Netzteilen (HCN 7E-2000, FUG) bereitgestellt, die über analoge Programmierung einmal positive und einmal negative Potentialdifferenzen generieren. Über einen Spannungsteiler wird die 2-kV-Netzteilspannung auf die entsprechend anliegenden Spannungen heruntergeregelt. Dasselbe Prinzip wird auch für die Ablenkplatten angewendet. $U_{left/right}$ und $U_{forward/backward}$ werden über zwei weitere Netzteile (HCN 7 E-350, FUG) mit 350 V Maximalpotentialdifferenz bereitgestellt. Das Hochspannungsnetzteil für die MCP-Spannungen ist ein Eigenbau des Technikers Werner Saure aus der AG Wucher. Die typischen hier

3.3 Analyse zerstäubter Teilchen

angelegten Spannungen sind 4 kV für $U_{\text{acceleration}}$ und 2 kV für U_{gain} . Die Probenspannung wird über ein zusätzliches 2-kV-Netzteil geregelt, welches über die Software am Messrechner in seiner Spannung eingestellt werden kann.

Als Messkarten werden eine TD-(Abkürzung für „*transient digitizer*“)Karte und eine TDC-Karte eingesetzt. Die TD-Karte ist ein Transientenrekorder (PX1500-2-(AMP/XF)-M, Signatec). Sie ermöglicht es, die Spur der ankommenden Signale, also den Zeitpunkt und die Signalintensität, mit einer Zeitauflösung von einer Nanosekunde und einer maximalen Wiederholrate von 1 bis 2 kHz aufzunehmen. Die TDC-Karte ist ein „*Time-to-Digital-Converter*“ (Kartenname: P7888, FAST ComTec GmbH). Sie legt eine Liste von Ankunftszeiten für ein Signal im Speicher an. Sobald ein Signal einen bestimmten einstellbaren Wert überschreitet, wird ein Zähler im entsprechenden Zeitfenster um einen Wert erhöht. Anders als bei der TD-Karte wird demnach nicht die Signalthöhe mit abgespeichert. Dafür ist die Karte mit Aufnahmeraten von 10 kHz deutlich schneller und kann bei niedrigen Signalstärken verwendet werden. Die Zeitauflösung dieser Karte liegt ebenfalls bei 1 ns.

Die keV-Ionenquelle

Da nur zu bestimmten Zeiten, den Strahlzeiten, Ionen vom UNILAC bereitgestellt werden, war es für erste Einstellungen wichtig, eine weitere Ionenquelle zur Verfügung zu haben. Diese wurde während der Aufbauphase des Experiments mit implementiert. Bei dieser Quelle handelt es sich um eine 5-keV-Argon-Heißkathoden-Ionenquelle (IQ-100, Leybold). Über Elektronenstöße in der Ionisationseinheit werden Argonionen erzeugt und über eine Extraktorblende beschleunigt. Der Argonstrahl kann über drei elektrostatische Linsen fokussiert werden, weitere vier Ablenkplatten werden zu seiner Positionierung verwendet. Durch Anlegen einer Ablenkspannung U_{blanking} an eine der Ablenkplatten im Strahlrohr der Ionenkanone können die keV-Argonionen weggelenkt werden. Die benötigte Ablenkspannung U_{blanking} ist hierzu mit einem schnellen Hochspannungsschalter versehen. Damit können kurze Spannungspulse auf die Ablenkplatte gegeben werden, die über das gezielte Weglenken des kontinuierlich fließenden Ionenstroms der Quelle kurze Ionenpulse generieren. Der Strahlengang von der Ionisationseinheit bis zur Austrittsöffnung ist an den Ablenkplatten um 1° gekippt. Damit werden Neutralteilchen im Ionenfluss herausgefiltert.

Nachionisation neutral emittierter Teilchen

Da, wie schon angesprochen, neutral emittierte Teilchen nicht direkt vom Spektrometer detektiert werden können, müssen diese in einem weiteren Schritt, der Nachionisation, dem TOF-MS zugänglich gemacht werden. Hierfür wird die sogenannte Einphotonenionisation (*single photon ionization*) verwendet. Das Prinzip besteht darin, dass ein Laserstrahl mit einer hohen Energie ein Elektron eines emittierten Sekundärteilchens von einem gebundenen in einen freien Zustand anregt und damit das Teilchen ionisiert. Bei dem im Aufbau in Darmstadt verwendeten Laser handelt es sich um einen F₂-Excimerlaser (ATLEX-I 500, ATL), welcher bei einer Wellenlänge von 157 nm ($\hat{=}$ 7,9 eV) emittiert. Demnach können neutrale Teilchen mit einem Ionisierungspotential $< 7,9$ eV nachionisiert werden. Die Verwendung eines Lasers zur Nachionisation hat gegenüber einer Nachionisation mit Elektronenbeschuss oder im Plasma den Vorteil, dass es keine Raumladungszonenbegrenzung gibt. Die maximale Wiederholrate des Lasers beträgt 500 Hz mit einer Pulslänge von 5 ns bis 8 ns bei einer maximalen Pulsenergie von 1 mJ¹.

Der Sauerstoff in der Raumluft absorbiert das ultraviolette Licht des Lasers stark. Aus diesem Grund muss das Laserlicht durch Vakuum oder eine Stickstoffatmosphäre geführt werden. Als Eintrittsöffnung in die Bestrahlungskammer wird ein mit Viton gedichtetes Einkoppelfenster aus Kalziumfluorid verwendet. Um durch differentiell Pumpen den Enddruck in der Bestrahlungskammer zu verbessern, erfolgt die Führung des Lasers in einer Vakuumleitung. Bedingt durch die baulichen Gegebenheiten in der Experimentierhalle an der GSI ist es notwendig, den Laser innerhalb dieser Vakuumleitung über einen Umlenkspiegel in die Kammer einzukoppeln. Eine Kalziumfluoridlinse (Brennweite $f = 300$ mm) dient als das Einkoppelfenster für das Laserlicht. Sie fokussiert das Licht auf den Raum zwischen dem Spektrometer und der Probe, wobei der Fokuspunkt über einen xyz-Manipulator, auf dem diese Linse sitzt, justiert werden kann.

Zur Analyse des Laserstrahls befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite der Lasereintrittsöffnung ein Drahtnetzdetektor. Dieser besteht aus einer vergoldeten Kupferanode, vor der sich elektrisch isoliert ein feinmaschiges Drahtnetz mit einer Transmission von etwa 90 % befindet. Die Anode ist gegenüber dem Netz auf bis zu 2 kV hochgelegt. Das Drahtnetz ist mit einem Oszilloskop verbunden und

¹ Gemessen bei niedrigster Wiederholrate, Herstellerangabe.

3.3 Analyse zerstäubter Teilchen

über einen 50- Ω -Widerstand auf Erdpotential gelegt. Trifft der Laser das Netz, werden dort Elektronen ausgelöst und auf die Anode beschleunigt. Am Oszilloskop ist in der Zeit ein Spannungsabfall zu messen. Dieser kann zur Kalibrierung der Laserleistung verwendet werden.

Durch die Nähe des Detektors zur Probenbühne kommt es dazu, dass das gepulste Signal der Probenbühnenspannung als Rauschen im Drahnnetzdetektorsignal erkennbar ist. Das Rauschsignal der Probenbühne hat eine Signalstärke von 0,5 V bei 1 kV Drahnnetzdetektorspannung. Das Lasersignal ist bei gleicher Detektorspannung und einer internen Energiemonitorausgabe von 1,3 mJ ca. 1 V hoch. Die Detektion beider Signale wird dazu genutzt, das Feuern des Lasers zeitlich mit dem Hochlegen der Spannung der Probenbühne zu koordinieren. Dies gewährleistet, dass der Laser zum richtigen Zeitpunkt gefeuert wird.

Zeitlicher Ablauf des Experiments

Die wichtige Messgröße im Experiment ist die Flugzeit Δt . Der zeitliche Nullpunkt des Experiments wird durch den vom Beschleuniger bereitgestellten UNILAC-Triggerpuls, auch Maschinen- oder Makropuls genannt, festgelegt. Dieser läuft synchron mit den Ionenpulsen, die an der Probe ankommen. Der UNILAC-Triggerpuls wird als Trigger für einen „Stanford“-Pulsgenerator (Stanford DG535) genutzt und erzeugt einen Transistor-Transistor-Logik-(TTL-)Puls mit gleicher Länge wie der UNILAC-Triggerpuls. Die Verwendung des Stanford-Pulsgenerators ermöglicht damit die gezielte zeitliche Verschiebung des Startzeitpunktes des Experimentes innerhalb des UNILAC-Ionenpulses. Die weitere zeitliche Steuerung des Experimentes erfolgt über einen „BNC“-Pulsgenerator (Modell 588-1U-8C, **Berkeley Nucleonics Corporation**) und eine geeignete Anordnung von Logikbauelementen. Die Anordnung der Logikelemente ist recht komplex, um verschiedene Messmodi zu berücksichtigen. Um einen Einstieg zu geben, wird zunächst der BNC-Pulsgenerator kurz erläutert.

Er hat acht Ausgänge (A bis H) und drei Eingänge, den externen Triggereingang, einen „Gate“- und einen „Burst“-Eingang. Fünf seiner Ausgänge werden im Experiment verwendet. Sie stellen die Schaltpulse für die schnellen Hochspannungsschalter (Behlke Power Electronics), die Startsignale für die Messkarten sowie das Triggersignal für den Laser zur Verfügung. Die verwendete Software kommuniziert per USB-Verbindung mit dem Pulsgenerator und ermöglicht die

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

individuelle Einstellung der Pulshöhen und -breiten sowie der zeitlichen Verzögerungen der einzelnen Ausgänge. Ausgang B schaltet den Hochspannungsschalter für die Probenbühne, C die Ablenkungsspannung der Argon-Ionenkanone, E dient als Trigger des Lasers, G gibt das Aufnahmestartsignal an die TD-Karte und H das Startsignal an die TDC-Karte.

Zu Beginn der Experimente ist die einfachste Betriebsart des Spektrometers, die sogenannte „*delayed extraction*“, verwendet worden. Bei dieser Betriebsvariante wird die Probe mit dem Primärionenstrahl beschossen und nach dem Beschuss eine Spannung zwischen Probe und Spektrometer angelegt. Die Sekundärionen, die sich zu diesem Zeitpunkt im sensitiven Volumen befinden, werden zum Spektrometer beschleunigt. Um neutral emittierte Teilchen nachzuweisen, kann zwischen dem Ende des Primärionenpulses und dem Anlegen der Spannung ein Laserpuls in die Wolke zerstäubter Teilchen gefeuert werden. Diese Betriebsart ist nicht sehr effizient, da pro Primärionenpuls nur ein Spektrum aufgenommen wird. Um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten, summiert man 100 bis $> 10^5$ solcher Spektren. Da die Wiederholrate des UNILACs typischerweise nur 1 Hz bis 5 Hz beträgt, wartet man bei 1000 Wiederholungen und einem angenommen 1-Hz-Strahl für ein Massenspektrum des UNILAC-Strahls fast 20 Minuten.

Da Strahlzeiten teuer sind und lediglich eine begrenzte Zeit zur Verfügung steht, sind andere Messprotokolle notwendig. Diese neuen Messmodi werden „*interleaved extraction*“ und „*interleaved sputtering*“ genannt. Die genannten Messmodi stellen einen zentralen Schritt für das Erreichen des technischen Ziels zur Umsetzung eines Flugzeitmassenspektrometeraufbaus dar. Hierbei nutzt man die technischen Möglichkeiten des Pulsgenerators voll aus. Um die beiden Messprotokolle zu verstehen, müssen einige Eigenschaften der Aus- und Eingänge des Pulsgenerators aufgeführt werden.

Der „Gate“-Eingang am Pulsgenerator wirkt wie ein logisches „UND“ in dem Gerät und schaltet nur dann die 8 Ausgänge frei, wenn ein TTL-Signal an ihm anliegt. Der „Gate“-Eingang gibt in dem Experiment also Zeitfenster vor, in denen überhaupt Spektren aufgenommen werden dürfen.

Der „Burst“-Eingang generiert, wenn ihn ein TTL-Signal erreicht, eine vorher festgelegte Sequenz aus N Pulsen mit einer festgelegten Wiederholrate. Jeder dieser Pulse generiert eine vollständige Sequenz der Pulse an den Ausgängen A bis H. Dabei kann immer nur eine neue Sequenz ausgelöst werden, wenn die vor-

herige komplett abgelaufen ist.

Kombiniert man beide Eingänge, wird eine „Burst“-Pulsfolge innerhalb des „Gate“-Zeitfensters festgelegt. Durch Kombination dieser beiden Eingänge mit weiteren Logikbauelementen werden die unterschiedliche Messmodi implementiert.

Das zentrale Logikbauelemente für die Datenakquise ist das von Werner Saure konstruierte Gerät zur Puls-Sortierung. Es misst intern die Pulslänge T_{UNILAC} des ankommenden UNILAC-Triggers und gibt zeitlich versetzt im Abstand von $5 T_{UNILAC}$ drei Pulse aus (s. Abbildung 3.10 „Triggerpulse am „Gate“ und „Burst“-Eingang“). Sie dienen als Zeitfenster zur Datenaufnahme. Mit einem logischen „ODER“ verknüpft, gehen diese drei Pulse an den „Gate“- und den „Burst“-Eingang und schalten dadurch die Ausgänge des Pulsengenerators und lösen die vorher programmierten Pulssequenzen aus.

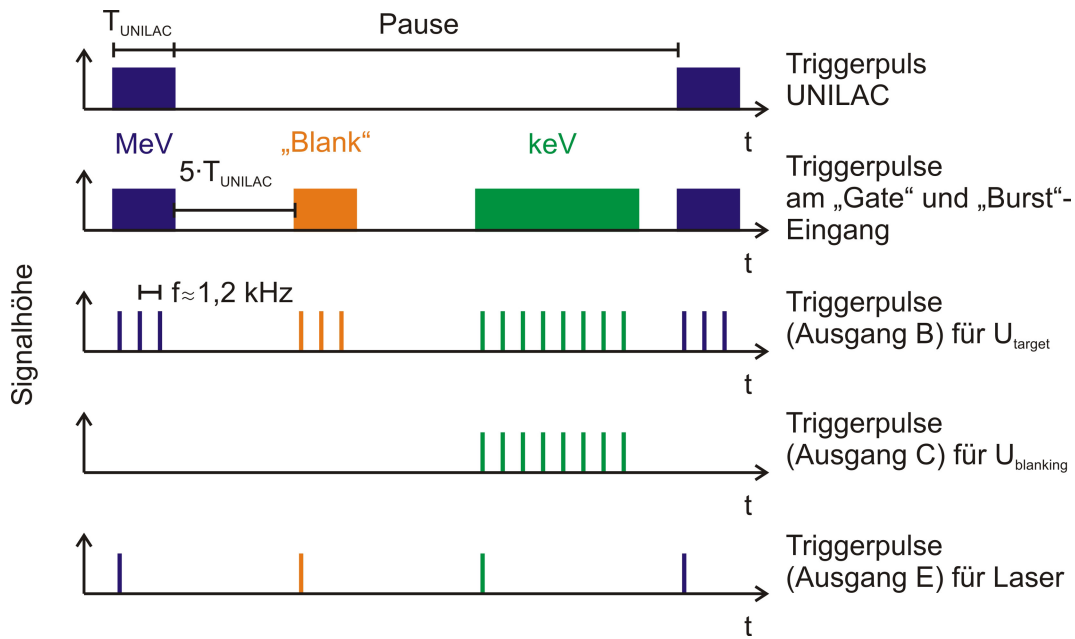


Abbildung 3.10: Zeitlicher Ablauf der Schaltungspulse. Oben der Triggerpuls des UNILACs, wie er vom Beschleuniger zur Verfügung gestellt wird. Während der Zeit T_{UNILAC} kommt der Ionenpuls an der Probe an. Die zweite Zeile zeigt das Triggersignal der Pulssortierung, das an den „Gate“-Eingang übergeben wird. Der erste Puls fällt mit der UNILAC-Bestrahlung zusammen und wird daher MeV-Puls genannt, der zweite Puls kommt zu einem Zeitpunkt, an dem keine Bestrahlung stattfindet, daher „Blank“. Puls drei läuft parallel zum keV-Ionenpuls, daher die Bezeichnung „keV“. Innerhalb der „Gate“-Triggerpulse sorgt „Burst“ dafür, dass an den Ausgängen kurze Pulsfolgen generiert werden. Die dritte Zeile zeigt den Ausgang für das Signal zum Schalter der Probenbühnenspannung. Zeile vier zeigt das Schaltverhalten der keV-Argon-Ionenkanone und fünf die Lasertriggerpulse.

Der erste Puls aus der Puls-Sortierung, das sogenannte MeV-Gate (blau in Abbil-

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

dung 3.10), entspricht exakt dem ursprünglichen UNILAC-Triggerpuls. Er wird umgehend weitergeleitet und als Triggerpuls für die Aufnahme von MeV-Spektren verwendet. Er startet im Zeitfenster der Länge T_{UNILAC} eine festgelegte Anzahl von „Burst“-Sequenzen. Diese schalten im MeV-Gate die Extraktion, also Ausgang B, für die Spannung U_{target} an der Probenbühne. Die Länge der Extraktions-Pulse wird über die Software als „extraction pulse width“ festgelegt und hat eine typische Dauer von $3\ \mu\text{s}$. Die Frequenz der Pulse, mit der zu Beginn der Experimente in dieser Art und Weise gemessen wurde, lag bei ca. 1,2 kHz. Sie konnte immer weiter gesteigert werden. 2015 gelang es, diese auf 10 kHz zu erhöhen. Die übrigen Pulse aus den anderen Ausgängen werden durch geschickte Anordnung von TTL-Bauelementen unterdrückt, bevor sie ihre entsprechenden Schalter erreichen. So sind beispielsweise im MeV-Gate die Pulse für die keV-Ionenkanone unterdrückt.

Nach der Pause von $5\ T_{UNILAC}$ wird von der Puls-Sortierung der zweite Puls der Länge T_{UNILAC} erzeugt und an „Gate“ und „Burst“ ausgegeben. Dieser zweite Puls wird für die Aufnahme von sogenannten „Blank“-Spektren genutzt (orange in Abbildung 3.10). Diese werden als Prüfspektren genutzt. Während ihrer Aufnahme trifft kein Projektil die Probenoberfläche. Diese Spektren verifizieren die Abhängigkeit der Spektren von den Ionenstrahlen. Im Fall des Laserbeschusses dienen sie dazu, Restgase in der Kammer nachzuweisen und eine mögliche Laserablation auszuschließen

Nach einer weiteren Pause von $5\ T_{UNILAC}$ wird der dritte Puls mit einer variabel einstellbaren Länge $> T_{UNILAC}$ ausgegeben. Dieser dient als Puls für keV-Spektren. Seine Länge kann so angepasst werden, dass die Pause zwischen zwei UNILAC-Pulsen optimal ausgenutzt wird. Im keV-Spektrum schaltet die „Gate/Burst-Kombination“ neben der Spannung der Probenbühne auch die Pulse der keV-Ionenquelle für $U_{blanking}$ am Ausgang C. Die Länge dieser Pulse hat die Dauer von ungefähr $10\ \mu\text{s}$.

In jedem der drei „Gate“-Zeitfenster kann der Laser einmal gefeuert werden. Dies liegt an der maximalen Wiederholrate des Lasers (500 Hz). Das Experiment ist so eingerichtet, dass zu Beginn jedes „Gate“-Zeitfensters der erste „Burst“-Puls an Ausgang E vom BNC-Pulsgenerator zum Schalten des Lasers ausgegeben wird. Die Software ist so programmiert, dass sie das erste Spektrum eines jeden „Gate“-Zeitfensters als Sekundärneuterteilchenmassenspektrum-(SNMS-)Signal abspei-

chert. Die übrigen Spektren werden als **Sekundärionenmassenspektrum** (SIMS) abgespeichert. Über die Software wird jedes Spektrum entsprechend seiner Aufnahmeparameter (MeV-, „Blank“- , keV-SIMS/SNMS) einsortiert. Mit diesem Modus ist es möglich, innerhalb eines UNILAC-Pulses sechs verschiedene, teils sogar summierte Spektren unter nahezu gleichen Bedingungen aufzunehmen. Die eben beschriebenen Vorgänge sind in Abbildung 3.10 nochmals schematisch dargestellt. Dieser Messmodus wird als „*interleaved extraction*“ bezeichnet.

Als Alternative zu dem „*interleaved extraction*“-Messbetrieb kann der sogenannte „*interleaved sputtering*“-Modus verwendet werden. Statt nur das Ausgangssignal C zum Schalten der Ablenkspannung $U_{blanking}$ der keV-Ionenkanone zu verwenden, wird ein weiteres Logikelement eingebunden. Das summierte Signal aus der Pulssortierung, welches ansonsten direkt an die Eingänge „Gate“ und „Burst“ geht, wird zusätzlich abgegriffen und invertiert. Anschließend wird dieses Signal mit einem logischen „ODER“ zusammen mit dem Ausgangssignal C an den Schalter für die Ablenkspannung gegeben. Es resultiert ein Triggersignal, das die keV-Kanone fast die gesamte Zeit auf die Probe feuern lässt und nur für Messungen kurz abschaltet. Abbildung 3.11 zeigt schematisch dieses Triggersignal. Dieser Modus ist für die Untersuchung von Metallproben gut geeignet, da er stets für eine saubere Metalloberfläche sorgt.

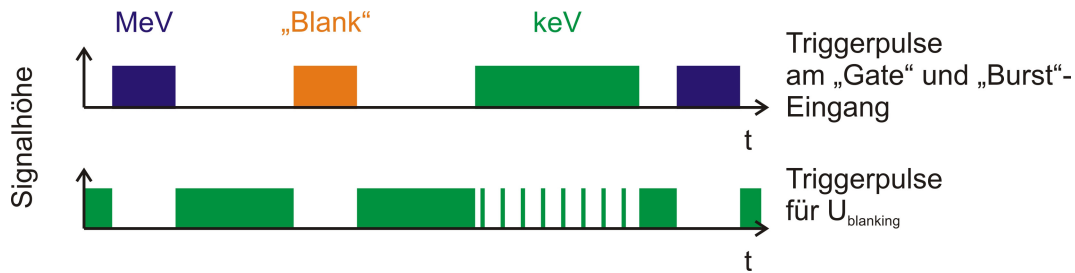


Abbildung 3.11: Zeitliches Schema für das „*interleaved sputtering*“-Protokoll: Die keV-Ionenkanone wird quasi kontinuierlich betrieben. Für Messungen wird der keV-Strahl kurzzeitig weggelenkt.

Abhängig von dem Probensystem oder als einfacher Test der Spektren kann es notwendig sein, einzelne Triggerpulse zu unterdrücken. Die keV-Ionenkanone kann beispielsweise organische Moleküle fragmentieren, der Laser Restgaspartikel ionisieren und der MeV-Strahl die Probe heizen. Daher ist es möglich, über die Software den Ausgang für die keV-Ionenquelle, den UNILAC und den Laser se-

3 Versuchsaufbauten und experimentelle Methoden

parat auszuschalten.

Ein Problem, das sich erst im laufenden Betrieb herausstellte, ist die Tatsache, dass der Strom innerhalb des UNILAC-Pulses nicht homogen ist. Dies führt in den beiden bereits erwähnten Messmodi dazu, dass im Zeitfenster des SNMS-Spektrums ein anderer Primärteilchenstrom auf die Probe traf als in den nachfolgenden SIMS-Spektren. Zu diesem Zweck wurde ein dritter Modus implementiert, das sogenannte „*Pulse Mapping*“. Hierbei speichert man jeden der „Burst“-Pulse innerhalb des MeV-Gates separat in ein Spektrum ab. Nutzt man dies, ohne den Laser zu feuern, kann damit der UNILAC-Puls aus der Anzahl der gesamten Ereignisse im Spektrum direkt nachgebildet werden. Der Modus wird von uns als „*Auto-Pulse-Mapping*“ bezeichnet.

Nimmt man die sechs Spektren im „*interleaved extraction*“-Modus auf und verschiebt den Starttrigger manuell mit dem zu Beginn dieses Unterkapitels erwähnten Stanford-Pulsgenerator, kann man ebenfalls den UNILAC-Puls nachbilden, dieses Mal aber unabhängig für das SNMS- und SIMS-Signal. Dies wird von uns als „*Manuelles Pulse Mapping*“ bezeichnet. Hierbei muss jedoch darauf geachtet werden, dass mit größer werdender Verschiebung zwischen tatsächlichem UNILAC-Pulse und dem Startpuls der Messung irgendwann der UNILAC-Puls zu Ende ist und die letzten Spektren, die in MeV-SIMS einsortiert werden, keine Signale mehr beisteuern. Dieser Effekt wird umso größer, je mehr die Wiederholrate der Spektrenaufnahme vergrößert wird. Daher wurde der Startzeitpunkt der „Burst“-Pulse über einen weiteren Stanford-Pulsgenerator so eingerichtet, dass er innerhalb des UNILAC-Gates verschoben werden kann, aber dennoch mit dem Ende des eingestellten Gates aufhört. Damit wird der Verzerrung der Sekundärionenmassenspektren durch Spektren außerhalb des UNILAC-Strompulses entgegen gewirkt. Zudem wird die zeitliche Kontrolle über die Aufnahmezeit des ersten Spektrums für MeV-SNMS erhöht.

3.3.2 SIMS-Anlage in Duisburg

Zu Vergleichszwecken mit anderen Projektilen wurde ein weiterer Flugzeitmassenspektrometeraufbau verwendet. Hierbei ging es in erster Linie darum zu schauen, welche Teilchenzusammensetzungen man bei Bestrahlungen von Strontiumtitanat erwarten kann. Für das NETZ (Akronym für *N*ano-*E*nergie-*T*echnik-*Z*entrum) an der Universität Duisburg-Essen ist 2014 das kommerzielle SIMS-

3.3 Analyse zerstäubter Teilchen

Gerät „TOF.SIMS⁵“ der Firma ION-TOF GmbH angeschafft worden. Dieses Gerät beinhaltet, wie der Aufbau in Darmstadt (Abschnitt 3.3.1), ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer. Daneben gibt es drei Ionenquellen für verschiedene Ionensorten: die Flüssigmetallionenkanone, die wahlweise Bi_1^+ -, Bi_3^+ -, Bi_3^{2+} -Ionen bzw. Clusterionen als Projektil bereitstellt, die Gas-Cluster-Ionenquelle, die einfach geladene Argon-1000-Cluster liefert, und die Doppelquellensäule (*dual source column*), die wahlweise mit Cs-, Xe- oder mit O_2 -Ionen betrieben wird.

Über einen 5-Achsen-Manipulator, der neben der x - y - z Bewegungen auch Verkipungen und Rotationen ermöglicht, können die Proben durch ein optisches Kamerasystem angefahren werden. Für die Analyse isolierender Proben ist zur Oberflächenladungskompensation eine Elektronenquelle eingebaut[134]. Bei diesem Aufbau wird im Gegensatz zu dem Flugzeitmassenspektrometer in Darmstadt statt der Probenbühne die Extraktionsoptik für kurze Zeit auf Hochspannung gelegt. Die zeitliche Auflösung des Gerätes wird durch sehr kurze Primärionenpulse von einigen Nanosekunden gewährleistet. Der Abstand zwischen der Spektrometeröffnung und der Probenoberfläche beträgt wenige Millimeter. Die Sekundärionen werden durch Extraktionsoptiken in das Spektrometer beschleunigt.

3.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden die neu aufgebauten technischen Komponenten und Messmethoden vorgestellt. Diese dienen dazu, die technischen Zielsetzungen zu ermöglichen. Die Bestrahlung von Proben mit schnellen schweren Ionen wird durch den Beschleunigerbetrieb an der GSI gewährleistet. Durch die Vorgaben der Alvarez-Struktur haben die Ionen eine Energie pro Nukleon von 3,6 MeV/u und 4,8 MeV/u (mit Einzelresonator) und hohe Ladungszustände ($^{136}\text{Xe}^{21+}$, $^{197}\text{Au}^{26+}$, $^{238}\text{U}^{28+}$; seit 2014 auch $^{197}\text{Au}^{53+}$ möglich). Die Ionen werden in den Quellen des UNILACs bereitgestellt. Bedingt durch die verwendeten Quellen und die Pulsstruktur des Beschleunigers kommen diese mit einer Wiederholrate von typischerweise 1 Hz bis 5 Hz und einer Pulslänge von 1 ms bis 5 ms am M1-Zweig an. Höhere Repetitionsraten von bis zu 50 Hz sind möglich. Da jedoch andere Experimente parallel laufen, stehen in Strahlzeiten hauptsächlich die 1 Hz bis 5 Hz zur Verfügung.

Die Ionen können in der Ultrahochvakuum-Bestrahlungskammer mit Winkeln von 60° bis hin zu flachen Winkeln auf die Oberfläche treffen. Als weitere Möglichkeit zur genauen Bestrahlung unter kleinen Winkeln kann der M2-Strahlplatz mit seinem präzisen Goniometer verwendet werden.

Als Präparations- und Analysemöglichkeiten befinden sich am M1-Zweig eine Präparationskammer zum Heizen und Bedampfen von Proben und ein *In-situ*-Ultrahochvakuum-Rastersondenmikroskop. Das Rastersondenmikroskop ermöglicht eine präzise Vermessung der Topologie der Oberfläche, insbesondere der Modifikationen durch die Bestrahlung. Neben der Analyse der Oberflächenbeschaffenheit können während der Bestrahlung mit den schnellen schweren Ionen Untersuchungen der zerstäubten Partikel mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers vorgenommen werden. Insgesamt ist demnach ein weltweit einzigartiger Aufbau entstanden, der zwei komplementäre Methoden mit der Möglichkeit zur Bestrahlung mit schnellen schweren Ionen kombiniert. Die beiden Messmethoden werden durch Aufbauten in Duisburg (Lufrasterkraftmikroskop für eine schnelle Analyse der Oberfläche und eine SIMS-Anlage zur Bestimmung von erwarteten zerstäubten Komponenten) ergänzt.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Beobachtungen und Auswertungen aus den Experimenten mit dem neuen Aufbau an Strontiumtitanat und dem Vergleichssystem Titandioxid vorgestellt.

Der erste Abschnitt 4.1 befasst sich mit den durch Ionen erzeugten Hügelketten in Strontiumtitanat. Die Untersuchungen erfolgen dabei analog zu den von Akçöltekin et al. in [16, 17, 21] bereits präsentierten Ergebnissen. Die Messungen zielen darauf, die Genauigkeit, mit der der Winkel im Experiment in Darmstadt eingestellt werden kann, abzuschätzen. Durch das Auflösungsvermögen des neu angeschafften Rastersondenmikroskops wurden bislang nicht beachtete ioneninduzierter Modifikationen auf Strontiumtitanat, die Gräben, entdeckt [108]. Diese werden im Abschnitt 4.1.3 vorgestellt. Damit dient dieser Abschnitt dazu, das technische Ziel der Bestrahlung von Proben unter flachem Winkel und deren Vermessung im Ultrahochvakuum zu belegen.

Die beobachtete Entstehung von Hügeln kann innerhalb des *Thermal-Spike*-Modells mit einem Schmelzprozess erklärt werden. Mit einem entsprechenden Simulationsprogramm (s. [135]) konnte die Länge der Hügelkette bereits abgeschätzt werden [21]. Abschnitt 4.2 widmet sich Modellrechnungen zur Spurbildung in Strontiumtitanat. Die Fragestellung hierbei ist, ob sich die neu entdeckte Grabenbildung ebenfalls durch einen Phasenübergang, wie z. B. Sublimation oder Verdampfen, innerhalb des Thermal-Spike-Modells beschreiben lässt. Dieser Abschnitt dient somit dem wissenschaftlichen Ziel, den Prozess der Spurbildung besser zu verstehen.

Der Abschnitt 4.3 befasst sich dann mit Zerstäubungsprodukten von Strontiumtitanat. Zwei Ziele sollen mit diesem Abschnitt abgedeckt werden. Der Aufbau des neuen Flugzeitmassenspektrometers an der GSI wurde im letzten Kapitel bereits ausführlich vorgestellt. Hier werden nun Ergebnisse präsentiert, die die Funktionstüchtigkeit des Aufbaus und damit eines der technischen Ziele dieser

4 Ergebnisse

Arbeit belegen. Dafür werden zuerst Messungen gezeigt, die Aufschluss darüber geben, was für Zerstäubungsprodukte bei der Bestrahlung von Strontiumtitanat mit diversen Ionen erwartet werden kann und was bei der Bestrahlung in Darmstadt beobachtet wurde. Zudem werden Ergebnisse vorgestellt, die die Technik der Flugzeitmassenspektrometrie anhand von Messergebnissen darstellen. Die untersuchten Zerstäubungsprodukte werden anschließend in Zusammenhang mit der Spurbildung gesetzt und gehen damit der wissenschaftlichen Frage nach, ob es einen Zusammenhang zwischen Spurbildung und Teilchenemission gibt.

Um diesen Zusammenhang auch auf andere Probensysteme zu übertragen, wurden Messungen an dem Vergleichssystem Titandioxid vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt.

Der sich anschließende Abschnitt 4.5 dieses Kapitels befasst sich mit der Frage nach Anwendungsmöglichkeiten, die sich aus den hier vorgestellten Experimenten ergeben. Dazu werden Publikationen vorgestellt, die im Zuge dieser Arbeit eingereicht und veröffentlicht wurden.

Der letzte Abschnitt 4.6 fasst dann dieses Kapitel und seine Ziele zusammen.

4.1 Erzeugung von Nanostrukturen — Bestrahlung von Strontiumtitanat

Strontiumtitanat bildet bei senkrechter Ioneneinstrahlung auf seiner Oberfläche pro Projektil einen Hügel von einigen Nanometern Höhe und einem Durchmesser von näherungsweise 10 nm. Bei Bestrahlungen hin zu flacheren Winkeln erzeugt ein Einschlag Hügelketten von einigen Nanometern Länge [16, 17, 21]. Ein wesentlicher Parameter bei dem Prozess der Spurbildung ist das Bremsvermögen. Nach dem Überschreiten eines Schwellwerts des Bremsvermögens zwischen 5,3 keV/nm und 7,2 keV/nm kann die Entstehung von Spuren beobachtet werden [18].

Zunächst wird deshalb das Bremsvermögen für verschiedene Projektile mit Hilfe von SRIM [31] abgeschätzt. Dem Programm werden hierfür die Dichte und die Stöchiometrie des Zielmaterials sowie die Masse des Projektils als Parameter vorgegeben. Für Strontiumtitanat ist die Dichte 5,1 g/cm³ und seine Stöchiometrie SrTiO₃. Als Projektile wurden diejenigen Elemente gewählt, die als Projektile im Laufe dieser Arbeit an den Beschleunigern zur Verfügung standen. Die Ergeb-

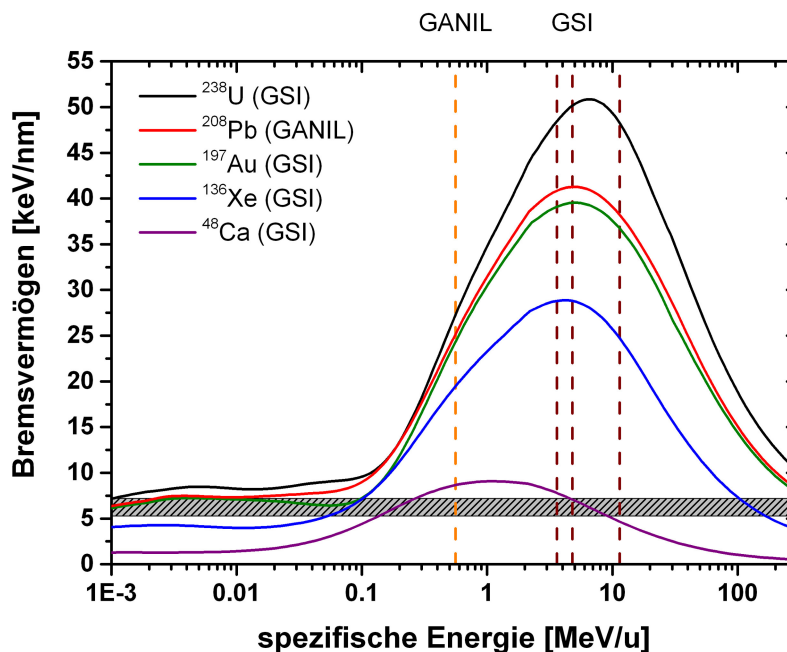


Abbildung 4.1: SRIM-Simulation für das Bremsvermögen in Strontiumtitanat. Aufgetragen ist das Bremsvermögen über die spezifische Energie für die Projektile Uran, Blei, Gold, Xenon und Kalzium. Die Bestrahlung mit Blei fand am GANIL in Frankreich mit einer spezifischen Energie von 0,56 MeV/u statt (orange gestrichelte Linie). Die übrigen Ionen wurden an der GSI in Darmstadt verwendet. Die genutzten und in Kapitel 3.1.2 genannten Energien von 3,6 MeV/u, 4,8 MeV/u und 11,4 MeV/u sind als braune Striche eingezeichnet. Der graue Bereich markiert den Schwellwertbereich für die Spurbildung gemäß[18].

nisse dieser Simulation werden in Abbildung 4.1 zusammengefasst. Sie zeigt das Bremsvermögen in Abhängigkeit von der spezifischen Energie der Projektile. Ihre Massen können der Legende innerhalb der Abbildung entnommen werden.

Ein grauer Balken in der Abbildung markiert den Bereich des Schwellwerts für die Spurbildung durch das elektronische Bremsvermögen in Strontiumtitanat. Die gestrichelten Linien markieren die spezifischen Energien der verwendeten Projektile. Die orange Linie liegt bei der spezifischen Energie von 0,56 MeV/u, wie sie am GANIL in Frankreich verwendet wird. Die braunen Linien machen die spezifischen Energien des UNILAC der GSI bei 3,6 MeV/u, 4,8 MeV/u und 11,4 MeV/u kenntlich. Wenn in diesem Teil der Arbeit Werte für das Bremsvermögen angegeben werden, so entstammen sie dieser Simulation.

Gerade das Verhalten, dass ab einem Schwellwert jedes Projektil zu einem Ereignis auf der Oberfläche führt, macht Strontiumtitanat zu einem guten System zur Fluenzbestimmung. Daher wurde es bei Tests der Anlage in Darmstadt eingesetzt.

4 Ergebnisse

So konnten etwa Fluenzen und die Winkelgenauigkeit in ersten Experimenten abgeschätzt werden. Ein Experiment hierzu wurde unter anderem am M2-Zweig mit seinem genauen Goniometer vorgenommen. Die übrigen Messungen erfolgten am M1-Zweig. Die hierbei gemachten Ergebnisse sind in 4.1.1 dargestellt. Zudem werden die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopiemessungen nach der Bestrahlung von Strontiumtitanat im Bezug auf die Grabenbildung aufgeführt.

Für das Vergleichsmaterial Titandioxid wurden ebenfalls SRIM-Rechnungen vorgenommen. Dieses Material hat eine Dichte von $4,26 \text{ g/cm}^3$ und die Stöchiometrie TiO_2 . Eine Abbildung mit den für dieses Probensystem verwendeten Projektilen und Energien findet sich im Anhang A.2.

4.1.1 Strahldivergenz und Winkelabhängigkeit

Gerade im Hinblick auf Anwendungen ist eine genaue Kenntnis der Einstellmöglichkeiten der Spurlänge auf Oberflächen wichtig. Die Veröffentlichung von Akcöltekin et al. [17] zeigt bereits die Winkelabhängigkeit der Kettenlängen auf der Isolatoroberfläche Strontiumtitanat. Schematisch wird dieser Zusammenhang in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Autoren geben den Zusammenhang zwischen Kettenlänge L und dem Winkel α über die Tangensfunktion und einen Fitparameter d an:

$$L = \frac{d}{\tan(\alpha)} \quad (4.1)$$

Die physikalische Interpretation von d ist die Reichweite der Anregung, bei der an der Oberfläche eine Veränderung hervorgerufen wird. Er wird von Akcöltekin et al. mit 8 nm [17] und $9,8 \text{ nm}$ in [21] für ein Bremsvermögen zwischen 19 keV/nm und 22 keV/nm angegeben.

Mehrere Parameter spielen bei der Betrachtung der Winkelabhängigkeit der Kettenlänge eine Rolle: die Winkelgenauigkeit beim Kippen der Probe bezüglich des Strahls, die Strahldivergenz, der Energieeintrag durch das Projektil sowie die Oberflächenrauigkeit. Sowohl die Divergenz des Strahls $\Delta\alpha_{\text{Divergenz}}$, Fehler beim Einstellen des Winkels $\Delta\alpha_{\text{Einstellung}}$ als auch ein Versatz im Winkel x_0 (durch Fehler in der Nullkalibrierung des Winkels zwischen Probe und Strahl) sorgen für einen Fehler im Winkel α und führen zu möglichen Fehlern in der Kettenlänge. Die Größe dieser Fehler werden abgeschätzt, um Aussagen über die Reichweite d oder Einflüsse durch andere physikalische Effekte treffen zu können. Die von Akcölte-

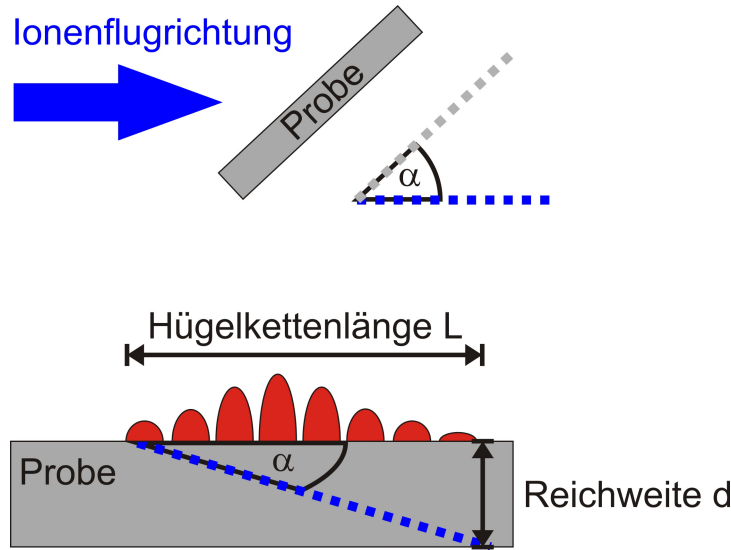


Abbildung 4.2: Schematische Zeichnung der Lage der Probe (grau) und der Ionenflugrichtung (blau). Beide stehen im Winkel α zueinander. Abhängig von α ändert sich die Länge L der in Rot dargestellten Hügelketten. Der Fitparameter d ist dabei die Reichweite der Anregung, die noch zu einem Hügel am Ende der Hügelkette führt.

kin et al. durchgeführten Experimente fanden am GANIL in Frankreich statt. In dieser Arbeit werden Messreihen vorgestellt, die an der GSI vorgenommen wurden. Sie dienen zum einen als ein Funktionstest des Aufbaus in Darmstadt, zum anderen nutzt man in Darmstadt einen anderen Energiebereich. Daraus können sich andere Werte für die Reichweite der Anregung d ergeben. Im Weiteren werden verschiedene Experimente vorgestellt, die die Winkelbestimmung und mögliche Fehlerquellen bei der Winkelbestimmung behandeln.

Strahldivergenz — Messung am M2-Strahlzweig

Am M2-Strahlplatz der Materialforschung der GSI befindet sich ein Goniometer mit einer sehr genauen Winkeleinstellung von $0,0005^\circ \pm 0,0003^\circ$ (s. Abschnitt 3.1.4). Daraus resultiert ein sehr geringer Fehler für das Einstellen des Winkels $\Delta\alpha_{\text{Einstellung}}$. Die Mitarbeiter der GSI bestrahlten auf diesem Goniometer einzelne Streifen einer größeren Strontiumtitanatprobe (10 mm x 20 mm x 0,5 mm). Hierzu wurde der MeV-Strahl mit einer Blende beschnitten, sodass die Probe jeweils von einem ca. 1 mm breiten Streifen des Strahls getroffen wurde. Anschließend wurde die Probe bei abgeschaltetem Strahl lateral um 2 mm verschoben und um einen bestimmten Winkelschritt weiter gekippt, bevor der nächste Streifen der

4 Ergebnisse

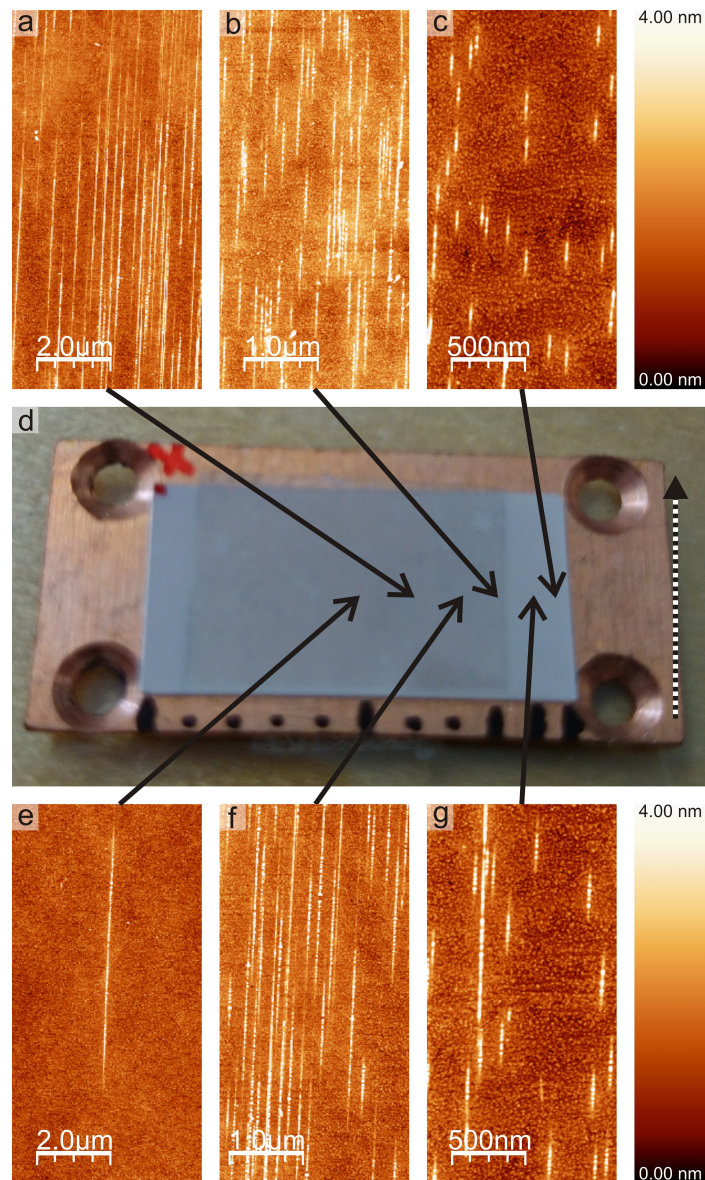


Abbildung 4.3: Rasterkraftmikroskopiebilder von Strontiumtitanat bestrahlt an M2. d) Foto der Probe. Der weiß-schwarze Pfeil im rechten Teil zeigt die Ionenrichtung während der Bestrahlung an. 600 μm vom rechten Rand entfernt konnte der erste bestrahlte Streifen ausgemacht werden (c)). In 2 mm großen Schritten, an der Probenhalterung durch schwarze Striche markiert, konnten dann die übrigen Aufnahmen (a),b,e) bis g)) gemacht werden. Rechts neben den Rasterkraftmikroskopiebildern ist ihre Höhenskala dargestellt. Diese ist für alle Bilder gleich gewählt. Die Bilder sind mit einer für das Lufrasterkraftmikroskop typischen Antriebsfrequenz von ca. 300 kHz bei einer Aufnahmeamplitude von ca. 1,4 V und einer Rasterfrequenz von 0,8 Hz aufgenommen worden. Erkennbar ist die Zunahme der Kettenlänge, je weiter man vom rechten Rand nach links geht. Ab der Mitte der Probe (e)) ist keine Korrelation mit der eingestellten Fluenz mehr zu sehen. Hier fanden sich lediglich vereinzelte bis gar keine Hügelketten mehr.

4.1 Erzeugung von Nanostrukturen — Bestrahlung von Strontiumtitanat

Probe bestrahlt wurde. In einem ersten Schritt wurde hierzu ein ungefährender Winkel von 0° nach Augenmaß bzw. nach Richtwerten des Goniometers eingestellt. Daraus resultiert der Kalibrierungsfehler beziehungsweise Versatz im Winkel x_0 . Es folgte die Bestrahlung mit 4,8-MeV/u- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Ionen mit jeweils kontrollierter Fluenz. Anschließend wurde die Probe nach Duisburg zur Untersuchung am Lufttrasterkraftmikroskop gesendet.

Abbildung 4.3 zeigt unter anderem ein Foto der Probe. Das rote X am Probenrand markiert das linke Ende der Probe. Der schwarz-weiße Pfeil im Bild symbolisiert die Richtung der Bestrahlung. Die Rasterkraftmikroskopiebilder zeigen typische Aufnahmen der Probenoberfläche. Aus den jeweiligen Rasterkraftmikroskopiebildern bestimmte ich mit Hilfe der Profilfunktion des Programms WSxM [136] die Länge der Hügelketten. Sechshundert Mikrometer vom rechten Probenrand befinden sich die mit $180 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$ kürzesten Kettenlängen. Im Abstand von 2 mm sind Bereiche mit weiteren Ketten zu finden, die in Abhängigkeit vom Winkel immer länger werden. In der Mitte der Probe, ca. $10600 \mu\text{m}$ vom Rand entfernt (s. Abbildung 4.3 e), finden sich nur noch einzelne Spuren, die in keinerlei Zusammenhang mit der eingestellten Fluenz stehen. Die Genauigkeit des Goniometers (s. Abschnitt 3.1.4) ermöglicht die Auftragung der Hügelkettenlängen in Abhängigkeit von der relativen Winkelposition $\alpha + x_0$. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.4 zu finden. Die einzelnen Datenpunkte sind anschließend mit der Funktion

$$L = \frac{d}{\tan(\alpha + x_0)} \quad (4.2)$$

in Analogie zu Gleichung 4.1 angepasst worden. Der Parameter x_0 bezeichnet, wie vorher schon erwähnt, den Kalibrierungsfehler zur Nullposition beziehungsweise den daraus resultierenden Versatz im Winkel. Die Messdaten reproduzieren zunächst die in [17] präsentierten Ergebnisse. Der Wert entspricht im Rahmen des angegebenen Fehlers dem Wert von 9,8 nm aus [21] beziehungsweise weicht von den in [17] mit 8 nm angegebenen Wert für d ab. Dieser Parameter ist letztlich mit dem Anregungsbereich um die Ionentrajektorie verknüpft und kann somit abhängig von der Anregungsenergie sein. In der in diesem Abschnitt gezeigten Messung ist ein Goldprojektil mit einer kinetischen Gesamtenergie von fast einem GeV verwendet worden. Das Bremsvermögen in Strontiumtitanat liegt bei ungefähr 40 keV/nm (s. Abbildung 4.1). Die Bestrahlungen in [17] und [21] erfolgten

4 Ergebnisse

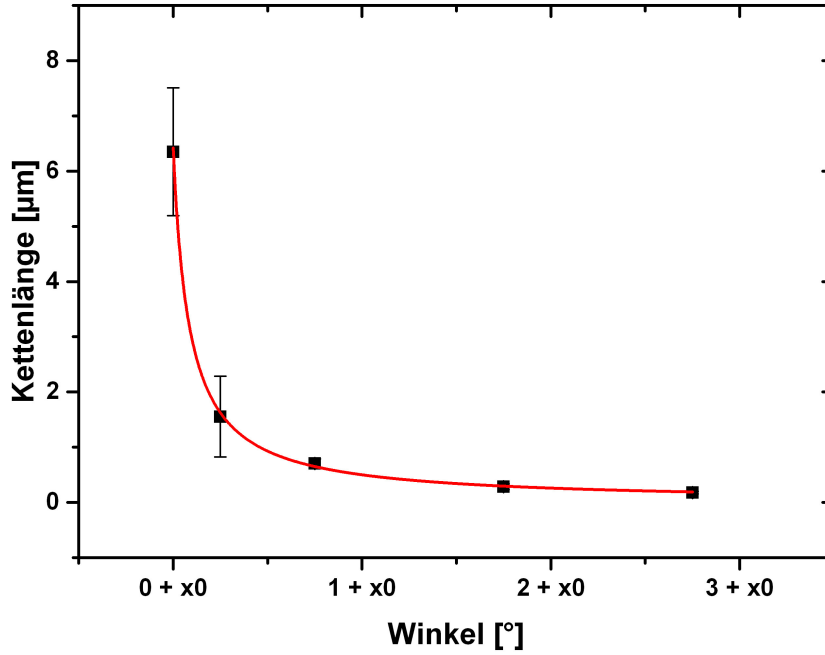


Abbildung 4.4: Winkelabhängigkeit der Kettenlänge auf Strontiumtitanat bestrahlt mit 4,8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$. Die rote Kurve ist die an die Messdaten angepasste Funktion $L = d / \tan(\alpha + x_0)$. Sie dient zur Bestimmung des tatsächlichen Winkels $\alpha + x_0$ und der Tiefe d , aus der die Hügelketten noch austreten können. Der Fitparameter d ist dabei $9,5 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$. Der Fitparameter x_0 beträgt $0,08^\circ \pm 0,01^\circ$.

bei einem Bremsvermögen von ungefähr 20 keV/nm.

Aus den Standardabweichungen der Kettenlängen ΔL und dem ermitteltem d -Wert lässt sich die Strahldivergenz $\Delta\alpha_{\text{Divergenz}}$ abschätzen. Da im Folgenden weitere Auswertungen für die Bestimmung der Strahldivergenz folgen, soll die über diese Methode bestimmte Strahldivergenz als $\Delta\alpha_{\text{Divergenz, Kettenlänge}}$ bezeichnet werden.

$$\Delta\alpha_{\text{Divergenz, Kettenlänge}} = \left| \frac{d}{L^2 + d^2} \right| \cdot \Delta L + \left| \frac{L}{d^2 + L^2} \right| \cdot \Delta d + \Delta x_0 \quad (4.3)$$

An jedem einzelnen Datenpunkt kann somit eine Strahldivergenz $\Delta\alpha_{\text{Divergenz}}$ bestimmt werden. Die einzelnen Werte für die rechnerisch ermittelten Strahldivergenzen finden sich im Anhang A.3 und wurden der Abbildung 4.14 in Abschnitt 4.2.2 als Fehlerbalken zugefügt. Dabei wird der Datensatz um Datenpunkte aus Simulationen erweitert. Der Wert $\Delta d = 0,4 \text{ nm}$ aus der Datenanpassung entspricht in guter Übereinstimmung der Gitterkonstante von Strontiumtitanat ($a=0,3906 \text{ nm}$)[96].

Winkelgenauigkeit und Winkelbestimmung an M1

Am M1-Strahlplatz stellte sich das Einstellen des Winkels als schwieriger heraus, da dort kein Goniometer vorhanden ist. Ein Fehler im Winkel α ist die Strahldivergenz, die Auffächerung des Ionenstrahls, etwa durch Abstoßungen der Ionen untereinander. Diese Strahldivergenz kann durch die geometrischen Gegebenheiten am M1-Zweig grob abgeschätzt werden. Innerhalb der Strahllinie des M1-Zweigs befindet sich 4,4 Meter vor der Probe eine Blende mit einem Durchmesser von 6 mm (s. Schema in Abbildung 4.5). Der Leuchtschirm im Strahlengang, der in Abbildung 4.6 a abgebildet ist, zeigt einen Strahldurchmesser von 8 mm. Nutzt man nur die Angabe dieses Strahldurchmessers und der Länge zwischen Blende und Leuchtschirm, kann über die Tangensfunktion die Divergenz abgeschätzt werden. Diese Divergenz wird im folgenden als $\Delta\alpha_{Divergenz, Aufbau}$ bezeichnet.

$$\Delta\alpha_{Divergenz, Aufbau} = \arctan\left(\frac{8}{4400}\right) = 0,1^\circ$$

Ein Effekt durch die Strahldivergenz $\Delta\alpha_{Divergenz, Aufbau}$ ist demnach in der Größenordnung dieser $0,1^\circ$ zu erwarten. Daneben wurden weitere Methoden zur Be-

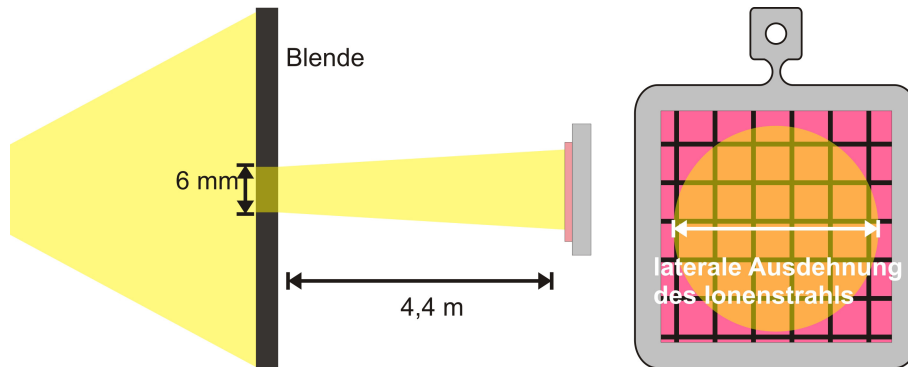


Abbildung 4.5: Vereinfachte schematische Darstellung des Strahlengangs des M1-Zweigs. Die Blende beschneidet den Ionenstrahl, bevor er nach 4,4 Metern auf die Probe trifft. Dort kann er mit einem Leuchtschirm detektiert werden.

stimmung der Strahldivergenz herangezogen. So kann die Divergenzbestimmung direkt aus Rasterkraftmikroskopiebildern erfolgen. Die so bestimmte Divergenz wird auf Grund der Auswertung als $\Delta\alpha_{Divergenz, Linien}$ bezeichnet. Dazu wurden die Bilder einer flach ($\approx 2^\circ$) mit $^{136}\text{Xe}^{21+}$ mit 4,8 MeV/u bestrahlten Strontiumtitanatprobe in das Bildbearbeitungsprogramm "CorelDRAW X4" eingefügt. Auf eine Hügelkette wurde eine farblich gekennzeichnete Linie gezeichnet. Diese Linie

4 Ergebnisse

wurde markiert, mehrfach kopiert und über die übrigen Hügelketten gelegt. Im Falle einer schlechten Überlappung zwischen Linie und Hügelkette wurde die Linie um einen im Programm einstellbaren Winkelwert gekippt, bis wieder eine Überlappung zwischen Bild und Linie erreicht wurde. Diese gekippten Linien erhielten zur besseren Unterscheidbarkeit eine andere Farbe. Abbildung A.8 im Anhang zeigt, wie die Rasterkraftmikroskopbilder anschließend aussahen. Der Übersicht halber wurde auf die Angabe der Höhen- und Längeninformation in dieser Abbildung verzichtet. Die Mikroskopbilder haben je eine Größe von $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$. Aus den einzelnen Winkeln zwischen den jeweiligen Linien können ein Mittelwert und eine Standardabweichung bestimmt werden. Der Mittelwert hat keine große Aussagekraft. Er ist höchstens ein Maß dafür, wie Probe und Rasterrichtung im Rasterkraftmikroskop zueinander stehen. Die Standardabweichung jedoch kann mit der Strahldivergenz verknüpft werden. Aus dem Mittelwert und der Standardabweichung der Strahldivergenzen aus den vier Bildern ergibt sich ein Wert für $\Delta\alpha_{\text{Divergenz, Linien}}$ von $0,6^\circ \pm 0,2^\circ$. Im Gegensatz zu $\Delta\alpha_{\text{Divergenz, Kettenlänge}}$ handelt es sich bei $\Delta\alpha_{\text{Divergenz, Linien}}$ um eine laterale Strahldivergenz.

Eine weitere Methode, einen Fehler im Winkel α abzuschätzen, nutzt die Fluenz als Parameter aus. Hierbei werden zwei Größen miteinander in Relation gesetzt: die Bildfluenz F_{Bild} und die gemessene Fluenz in einer Faradaytasse F_{Tasse} . Zählt man die Anzahl der Hügelketten auf einem Rasterkraftmikroskopiebild und teilt diese durch die Fläche des Bildausschnittes, erhält man die Fluenz auf der Probenoberfläche, F_{Bild} . Die Fluenz der Faradaytasse F_{Tasse} wird indirekt über eine Blende mit einem Blendendurchmesser von 6 mm bestimmt. Diese Blende befindet sich im UNILAC-Strahlengang des M1-Zweigs vor der Tasse. Während sich die Tasse im Strahlengang befindet, kann man die ankommende Ladung in ihr messen. Gleichzeitig beschneidet die Blende einen Teil des Strahls. Somit kann an ihr ebenfalls Ladung gemessen werden. Eicht man die Ladung an der Blende auf die gemessene Ladung in der Tasse, indem man den Wert der an-

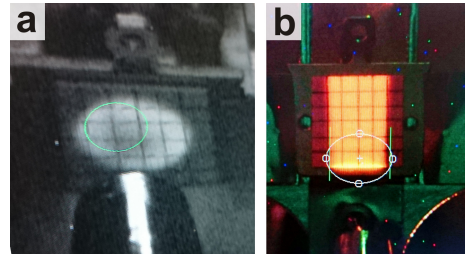


Abbildung 4.6: a) Foto eines Leuchtschirms bei 45° . b) Foto eines Leuchtschirms bei $\approx 1,5^\circ$. Die Verkippung der Probe führt zu einer Streckung der ausgeleuchteten Fläche.

4.1 Erzeugung von Nanostrukturen — Bestrahlung von Strontiumtitanat

kommenden Ladung auf der Blende mit einem Gewichtungsfaktor multipliziert, hat man die Möglichkeit, die Anzahl der an der Probe ankommenden Ionen über die Blende zu bestimmen.

Bei einer 90°-Bestrahlung sind, so die Idee, F_{Bild} und F_{Tasse} gleich. Kippt man die Probe hin zu kleineren Winkeln α , streckt sich bei gleichbleibender Ionenzahl die projizierte Fläche auf der Probenoberfläche um den Faktor $\sin(\alpha)$. Abbildung 4.6 zeigt dies anschaulich an Fotos eines Leuchtschirms bei zwei unterschiedlichen Winkelpositionen auf dem Bestrahlplatz der GSI. Für die Fluenzen gilt demnach:

$$F_{Bild} = F_{Tasse} \cdot \sin(\alpha) \quad (4.4)$$

Der Fehler in der über die Tasse bestimmten Fluenz ΔF_{Tasse} wird von Seiten der GSI und auch vom GANIL mit 10 % angegeben. Hat man durch den Vergleich von verschiedenen Bildern eine Abweichung in F_{Bild} , kann dies ebenfalls mit einem Fehler im Winkel assoziiert werden. Bei der Bildfluenz von $5,1 \pm 0,8$ Einschlügen pro μm^2 macht dies einen Fehler:

$$\Delta\alpha_{Fluenz} = \left| \frac{1}{\sqrt{F_{Tasse}^2 - F_{Bild}^2}} \right| \cdot \Delta F_{Bild} + \left| \frac{F_{Bild}}{F_{Tasse} \cdot \sqrt{F_{Tasse}^2 - F_{Bild}^2}} \right| \cdot \Delta F_{Tasse} \quad (4.5)$$

Für $F_{Tasse} = 199$ Einschlüge/ μm^2 ergibt sich ein Wert von $\Delta\alpha_{Fluenz} = 0,38^\circ$.

Neben dem vom Experimentator eingestellten Winkel besteht so eine weitere Möglichkeit, den Winkel anzugeben. Gerade zu Beginn der Experimente war die Probenbühne für Bestrahlungen am M1-Strahlzweig noch nicht ausgereift. Daher wurde über diesen Weg nachträglich der Winkel ermittelt.

4.1.2 Daten der Flachwinkelbestrahlung an M1

Um die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Experimente zur Spurbildung in Strontiumtitanat und damit die Funktionstüchtigkeit des experimentellen Aufbaus zu belegen, wurden einige Proben bestrahlt und ausgewertet. Im Anhang unter A.5 finden sich zwei Tabellen mit den experimentellen Daten der Flachwinkelbestrahlungen von Strontiumtitanat. Tabelle A.9 zeigt alle untersuchten Strontiumtitanatproben mit deren Bestrahlungsparametern und den über die Gleichungen 4.4 und 4.5 bestimmten Winkeln. In Tabelle A.10 sind die bestimm-

4 Ergebnisse

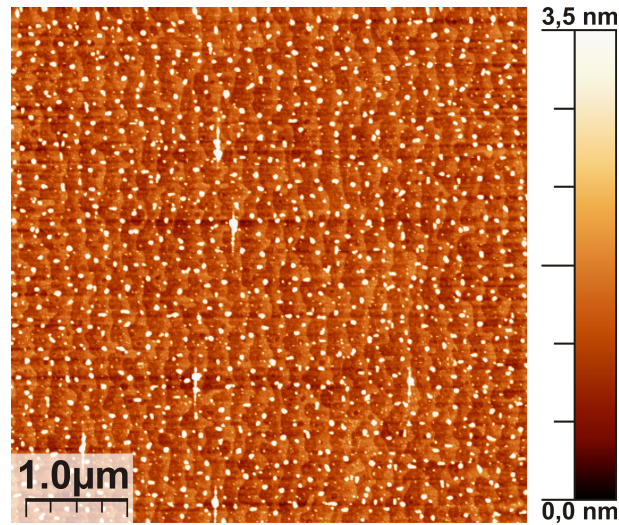


Abbildung 4.7: Rasterkraftmikroskopbild einer auf $\approx 810\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizten Strontiumtitanatprobe bestrahlt unter 2° mit $4,8\text{ MeV/u}$ Gold und einer Fluenz (F_{Tasse}) von $2,83 \cdot 10^{10}$ Teilchen/ μm^2 . Auf dem Bild finden sich Hügelketten, doch sind diese nicht in der erwarteten Zahl von $10\text{ Teilchen}/\mu\text{m}^2$, sondern nur mit $0,2\text{ Teilchen}/\mu\text{m}^2$ zu finden.

ten Kettenlängen und Dimensionen der Gräben, die als neue Modifikation mit dem Aufbau entdeckt wurden und auf die im Abschnitt 4.1.3 näher eingegangen wird, aufgeführt. In Tabelle A.9 wird die Differenz zwischen dem über die Probenbühne eingestellten Winkel und dem aus der Fluenz bestimmten Winkel (nach Gleichung 4.4) angegeben. Die Differenzen zwischen den eingestellten und den Winkeln aus der Fluenz liegen in den meisten Fällen im Bereich von $0,5^{\circ}$. Dies ist die Genauigkeit im Winkel, die durch den Messaufbau (s. Abschnitt 3.1.3) an M1 gewährleistet werden kann. Größere Abweichungen finden sich bei Proben, die relativ früh im Rahmen des Projektes bestrahlt wurden. Dort fand die Justage des Probenwinkels noch per Augenmaß statt, weshalb größere Abweichungen von mehr als $0,5^{\circ}$ nicht unwahrscheinlich sind. In der Tabelle ist dies bei den Proben in der Spalte „Anmerkungen“ angefügt.

Abweichungen von mehr als $0,5^{\circ}$ zwischen dem eingestellten und aus der Fluenz bestimmten Winkel treten ebenfalls bei geheizten Strontiumtitanatproben auf. Eine falsche Positionierung der Probe als mögliche Fehlerquelle kann ausgeschlossen werden. Die geheizten Proben zeigen die für den eingestellten Winkelbereich von $1,5^{\circ}$ bis 2° erwartete Hügelkettenbildung mit Kettenlängen im Bereich von 300 nm bis 400 nm (s. auch Abbildung 4.7). Solche Kettenlängen finden sich bei anderen Proben, die im Winkelbereich von $1,5^{\circ}$ bis 2° bestrahlt wurden, wieder.

Aus der Kettenlänge kann demnach geschlossen werden, dass der Winkel schon im Rahmen der Möglichkeiten korrekt eingestellt gewesen ist. In der Diskussion wird näher auf diese Verhalten eingegangen und werden mögliche Ursachen dieses Verhaltens näher erläutert.

4.1.3 Gräben in Strontiumtitanat

Rasterkraftmikroskopbilder von Gräben in Strontiumtitanat

Neben den schon in den vorherigen Abschnitten gezeigten und bekannten Hügelketten wurde bei den Bestrahlungen an M1 an Strontiumtitanat eine neue Beobachtung gemacht. Vor den Hügelketten konnten Gräben ausgemacht werden. In Abbildung 4.8 werden Beispiele für Gräben vor Hügelketten an verschiedenen Proben und nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Projektilen präsentiert. Die obere Reihe 4.8 a bis c zeigt mit dem Lufrasterkraftmikroskop in Duisburg erstellte Aufnahmen, die Bilder in der unteren Reihe sind Aufnahmen mit dem UHV-Rasterkraftmikroskop in Darmstadt. In Abbildung 4.8 a sieht man zunächst eine saubere Strontiumtitanatoberfläche ohne Spuren. Diese ist mit $11,4 \text{ MeV/u}$ $^{48}\text{Ca}^{10+}$ ($S_e \approx 5 \text{ keV/nm}$) bestrahlt worden und zeigt keine Anzeichen einer Veränderung. Auch bei der Bestrahlung mit $4,8 \text{ MeV/u}$ Kalzium ($S_e \approx 7,1 \text{ keV/u}$) werden keine Spuren beobachtet. Dies belegt das Bild der Strontiumtitanatoberfläche in Abbildung A.11 im Anhang. Diese Beobachtungen stimmen mit dem bereits bestimmten Schwellwert zwischen $5,3$ und $7,2 \text{ keV/nm}$ gut überein. Die Existenz der Gräben in 4.8 b, d und f ist eindeutig. Auch ihre Länge variiert mit dem Winkel, wie d und f klar belegen. Abbildung 4.8 d demonstriert, dass eine Hügelbildung im Graben selbst stattfinden kann. Abbildungen 4.8 c und e sowie die Rasterkraftmikroskopiebilder in 4.3 zeigen Fälle, wo die Bestimmung von Gräben schwierig beziehungsweise nicht möglich sind.

Für die Abbildung der Gräben braucht man sehr feine Spitzen, die die schmalen ($\approx 12 \text{ nm}$) und wenig tiefen ($\approx 0,3 \text{ nm}$) Gräben gut abbilden können. Durch Verunreinigungen, z. B. Kleber von Klebepads, die in ersten Experimenten zur Fixierung der Proben im UHV verwendet wurden, können die Gräben zudem bedeckt werden. Lösemittel, die die beständigen Hügelketten nicht angreifen, können mitunter die Verunreinigungen im Graben nicht entfernen. Eine auf 650°C geheizte Probe in Abbildung 4.8 e zeigt im vorderen Bereich der Kette Hügel statt der

4 Ergebnisse

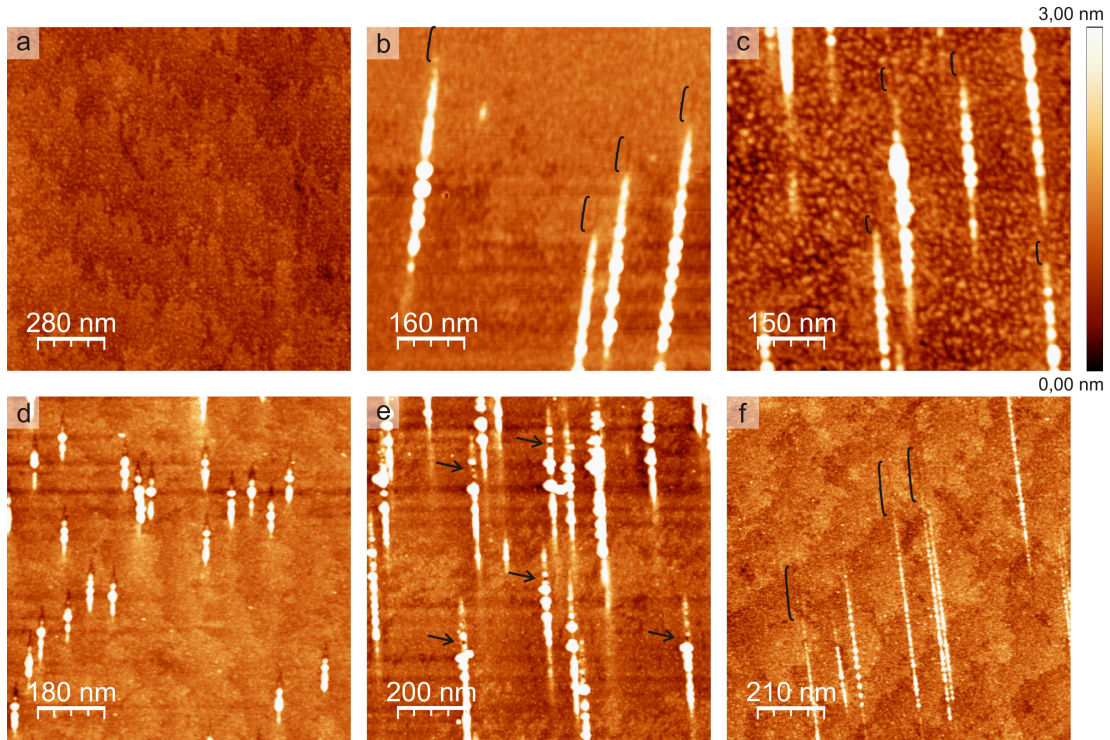


Abbildung 4.8: Gezeigt werden sechs Rasterkraftmikroskopiebilder von Strontiumtitanatoberflächen. Alle Bilder besitzen dieselbe Höhenprofilskala. Bei den oberen Bildern a) bis c) handelt es sich um Aufnahmen im *intermittent mode* an Luft. Die Bilder d) bis f) zeigen UHV-Rasterkraftmikroskopieaufnahmen im FM-Modus. Die Angaben zu den Messparametern der Bilder finden sich im Anhang. a) Bestrahlung mit 11,4 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ ($S_e \approx 5$ keV/nm) mit 2° Beschusswinkel. Keine Spuren der Einschläge sind auszumachen. b) Bestrahlung mit 0,56 MeV/u $^{208}\text{Pb}^{31+}$ ($S \approx 25$ keV/nm) unter einem nominellen Winkel von $1,5^\circ$ (Aufnahme und Probe von Ochedowski). Gräben mit einer Länge von $76 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$ sind in 89 % vor den Hügelketten sichtbar (s. schwarze Klammern). c) Bestrahlung mit 4,8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{53+}$ ($S \approx 39$ keV/nm) unter einem Winkel von 2° . Gräben sind schlecht sichtbar, aber auszumachen (s. schwarze Klammern). d) Bestrahlung mit 3,6 MeV/u $^{238}\text{U}^{21+}$ ($S \approx 48$ keV/nm) unter einem Winkel von $\approx 5^\circ$. Gräben mit einer Länge von $66 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$ sind vor den Hügelketten deutlich sichtbar. e) Bestrahlung einer vor der Bestrahlung auf 650°C geheizten Probe mit 4,8 MeV/u $^{238}\text{U}^{29+}$ ($S \approx 50$ keV/nm) unter 2° . Gräben sind nicht sichtbar. Man erkennt zwischen Hügeln durch schwarze Pfeile im Bild markierte Löcher. f) Bestrahlung mit 4,8 MeV/u $^{136}\text{Xe}^{21+}$ ($S \approx 29$ keV/nm) unter $\approx 1^\circ$. Gräben mit einer Länge von $186 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ sind schwach erkennbar.

erwarteten Gräben, obwohl an einigen Stellen Löcher auftauchen. Die gesammelten Daten der Dimensionen der Gräben finden sich, wie schon in Abschnitt 4.1.2 erwähnt, im Anhang.

Winkelabhängigkeit der Grabenbildung

Deutlicher erkennbar ist die Winkelabhängigkeit aus den Daten einer Messreihe, die in Abbildung 4.9 für eine Bestrahlung mit $0,56 \text{ MeV/u } ^{208}\text{Pb}^{31+}$ dargestellt sind. Analog zu der Vermessung der Hügelketten wurde die Auswertung hier ebenfalls mit der Software WSxM an Rasterkraftmikroskopiebildern vorgenommen. Der Winkel wird aus der Fluenz des Bildes mit Gleichung 4.4 bestimmt. Die Fehler im Winkel errechnen sich aus Gleichung 4.5. Die Messunsicherheit der Fluenz ΔF_{Tasse} wird mit 10 % abgeschätzt. In Analogie zu der Auswertung der Winkelabhängigkeit der Hügelketten kann die Fitfunktion aus Gleichung 4.2 angewendet werden. Der Fitparameter d ist in diesem Fall ebenfalls eine Reichweite der Anregung, nur diesmal nicht für die Hügelерzeugung an der Oberfläche, sondern für die Grabenerzeugung. Er wird zur besseren Unterscheidbarkeit als d_{Graben} bezeichnet. Der Fitparameter d_{Graben} liefert in der vorgestellten Messreihe

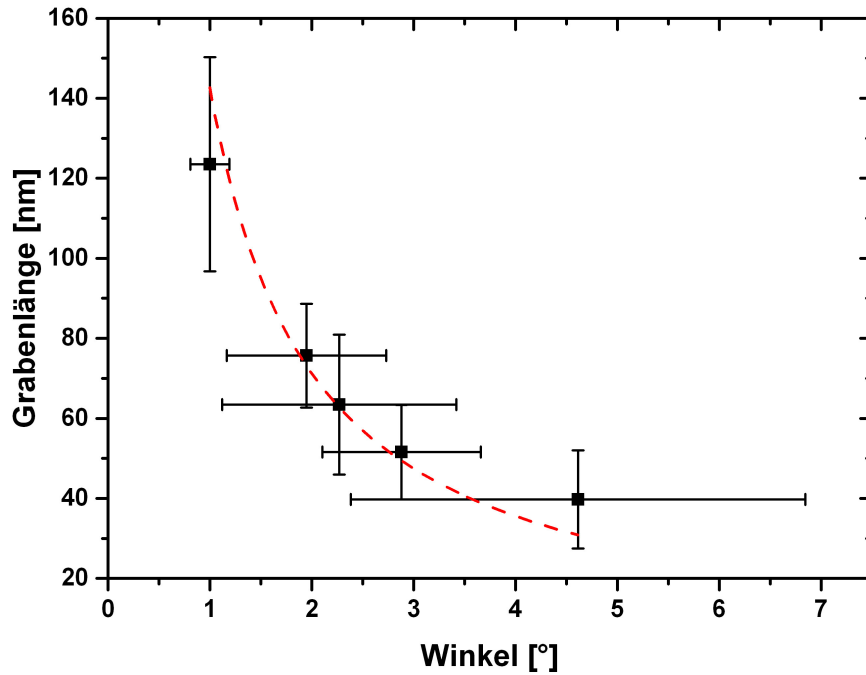


Abbildung 4.9: Winkelabhängigkeit der Grabenlänge für eine Bestrahlung mit $0,56 \text{ MeV/u } ^{208}\text{Pb}^{31+}$. In Schwarz sind die Datenpunkte mit den Fehlerbalken eingezeichnet. Die rote gestrichelte Linie ist die Anpassungsfunktion an die Daten. Der Fitparameter d_{Graben} beträgt $2,49 \text{ nm} \pm 0,13 \text{ nm}$.

für ein Bremsvermögen von 25 keV/nm einen Wert von $2,49 \text{ nm} \pm 0,13 \text{ nm}$.

Ionengräben und Materialabtrag — Zerstäubung von Strontiumtitanat

Aus den Rasterkraftmikroskopiebildern lassen sich Länge, Breite und Tiefe der Gräben sowie ein Volumen des „fehlenden“ Materials bestimmen. Dieses Volumen multipliziert mit der Teilchenzahldichte ergibt eine Teilchenzahl. Damit hat man eine ungefähre Abschätzung der Teilchen, die bei einem Ionenbeschuss allein durch die Grabenbildung freigesetzt werden. Somit kann eine Zerstäubungsausbeute Y_{Graben} , wie sie in Gleichung 2.6 vorgestellt wurde, bestimmt werden. Hierbei muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Breiten und Tiefen der Gräben sehr schmal und klein sind, somit Spitzenfehler, also Faltungen der Spitzentopographie mit der Probestopographie, besonders ins Gewicht fallen. Die Zerstäubungsausbeuten sind demnach nur als grober Richtwert zu sehen. Das Volumen V wird hierbei als Produkt aus Grabenlänge L_{Graben} , Grabenbreite B_{Graben} und Grabentiefe T_{Graben} angenommen. Da jeder Wert mit einem Fehler belastet ist, setzt sich dieser Fehler natürlich bei der Multiplikation fort. Um die einzelnen Volumen und Ausbeuten von unterschiedlichen Bestrahlungen und Winkeln zu vergleichen, muss die Winkelabhängigkeit herausgerechnet werden. Dafür wird die Grabenlänge L_{Graben} mit dem Tangens des Winkels multipliziert (s. Gleichung 4.1). Aus mathematischer Sicht wird dadurch die Grabenlänge durch die Reichweite der Anregung d ersetzt. Man führt somit künstlich den Zustand einer 90° Bestrahlung herbei, die jedoch eine Grabenbildung nicht zeigen sollte, da Material durch die Hügelbildung nachrückt und somit einen Graben wieder verschließt. Als Grundlage für den Winkel dient Gleichung 4.4, sodass eine weitere Messunsicherheit durch den Winkel zustande kommt. Insgesamt ergibt sich dadurch ein Fehler für das um den Winkel korrigierte Volumen V_{korrr} von:

$$\Delta V_{korrr} = V \cdot (1 + \tan^2(\alpha)) \cdot \Delta\alpha + \tan(\alpha) \cdot (L \cdot B \cdot \Delta T + B \cdot T \cdot \Delta L + T \cdot L \cdot \Delta B) \quad (4.6)$$

Für die Teilchenzahl folgt mit der Teilchenzahldichte für Strontiumtitanat aus diesem korrigierten Volumen:

$$Y = 5,11 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1}{183,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}} \cdot V_{korrr} \quad (4.7)$$

Der Datenpunkt in Abbildung 4.10 bei 48 keV/nm entspricht der Auswertung der Gräben der Probe, die in Abbildung 4.8 d gezeigt wurde. Diese mit Uran bestrahl-

4.1 Erzeugung von Nanostrukturen — Bestrahlung von Strontiumtitanat

te Probe zeigt Gräben mit einer pyramidalen Struktur. Daher ist der ermittelte Wert des korrigierten Volumens im Gegensatz zu den anderen Werten mit einem Formfaktor von $1/6$ multipliziert. Ein weiterer Faktor, der berücksichtigt wurde, ist die Tatsache, dass nicht vor jeder Hügelkette ein Graben zu beobachten war. Bei der Bestrahlung mit $3,6 \text{ MeV/u } ^{238}\text{U}^{21+}$ etwa sieht man in 98 % der Fälle einen Graben. Bei der Bestrahlung mit $0,56 \text{ MeV/u } ^{208}\text{Pb}^{31+}$ ($S \approx 25 \text{ keV/nm}$) sieht man im Mittel bei 68 % der Hügelketten einen Graben. Auf den Rasterkraftmikroskopiebildern der mit $4,8 \text{ MeV/u } ^{197}\text{Au}^{53+}$ ($S \approx 39 \text{ keV/nm}$) bestrahlten Proben dagegen sind nur vor knapp 30 % der Hügelketten Gräben auszumachen. Nimmt man diesen Wert für jedes Rasterkraftmikroskopiebild mit, so ergibt sich für jeden Datenpunkt ein weiterer Gewichtungsfaktor. Das Bremsvermögen ist demnach nicht für die Effizienz der Grabenbildung verantwortlich. Vielmehr sind der eingestellte Winkel sowie die Qualität der Rasterkraftspitzen für die Sichtbarkeit von entscheidender Bedeutung. Der Datenpunkt für die Goldbestrahlung ist damit als Ausreißer zu bewerten.

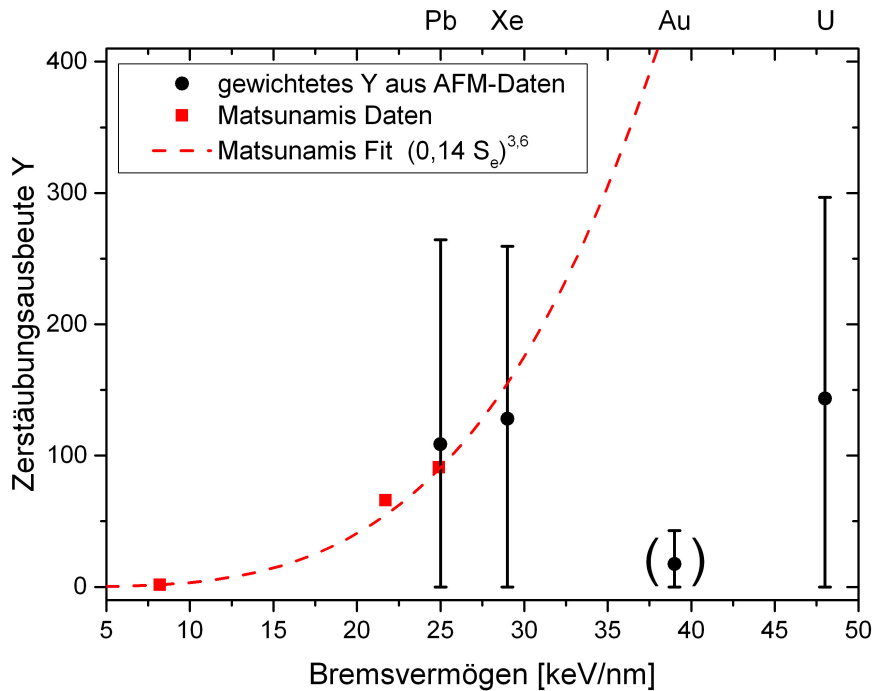


Abbildung 4.10: Aus den Gräben berechnete und gewichtete Ausbeute Y in Abhängigkeit von dem Bremsvermögen in Strontiumtitanat zusammen mit Daten von Matsunami et al. [107].

In der Abbildung finden sich neben den aus den Gräben bestimmten Ausbeu-

ten noch Daten von Matsunami et al. [106, 107]. In diesen Arbeiten wurde eine Anpassung durchgeföhrt, um einen Trend für die dort bestimmten Ausbeuten zu ermitteln. Es zeigt sich, dass die Daten für Xenon und Blei sich zumindest in den Trend einreihen, wenngleich die Fehlerbalken viel Spielraum lassen. Gold und Uran dagegen liegen weit ab von dem prognostizierten Trend. Weitere Ausführungen hierzu erfolgen im Diskussionsteil.

4.2 Modellierung der Anregung im *Thermal-Spike-Modell*

Wie schon im Grundlagenkapitel erwähnt, ist eine Methode zur Beschreibung der Spurbildung das *Thermal-Spike-Modell* (s. Abschnitt 2.1.3 und Gleichungen 2.12 und 2.13). In den letzten Jahren wurden auf Grundlage dieser theoretischen Beschreibung der ablaufenden Prozesse Programme geschrieben, die eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten liefern. Das Ziel dieses Abschnitts ist es zu prüfen, ob ein Phasenübergang wie die Sublimation oder das Verdampfen von Material eine mögliche Erklärung für die Grabenbildung darstellt. Hierzu wird das von Osmani geschriebene Programm „3dtm_v6“ [135] verwendet. In diesem Programm wird eine dreidimensionale Matrix erzeugt, also ein Gitter im Raum mit den Koordinaten x, y, z definiert, die einen Festkörper darstellen soll. Jedem dieser Punkte der Matrix wird eine quadratische Zelle mit einer bestimmten Zellgröße dx^3 und zwei Temperaturwerten für das Elektronen- und das Gittersubsystem zugeordnet. Zu Beginn der Simulation ist eine Raumtemperatur von 300 K für jede Zelle im Code festgelegt. Zwischen den Zellen wird über Wärmediffusionskoeffizienten ein Wärmetransport definiert. Über die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante wird ein Wärmeaustausch zwischen Elektronen- und Gittersubsystem implementiert. Zur Simulation der Anregung wird über den Ausdruck $A(\vec{r}, t)$ in Gleichung 2.12 entlang der simulierten Trajektorie Energie in Form von Wärme deponiert. Der Anregungsterm ist so normiert, dass er räumlich und zeitlich integriert das Bremsvermögen S_e des Materials ergibt [137]. Mit einem Parameterdokument werden dem Programm bestimmte Parametersätze wie Diffusionskonstanten, Materialdichten und Bremsvermögen übergeben. Diese simulieren die Materialeigenschaften eines Festkörpers. Zudem müssen Simulationsparameter wie die Matrixgröße und bestimmte Zeitintervalle für die Simulation

4.2 Modellierung der Anregung im Thermal-Spike-Modell

vorgegeben werden. Die Elemente der hier verwendeten Parametersätze werden in Abschnitt 4.2.1 erläutert. An dem Code von Osmani wurden kleinere Veränderungen vorgenommen. El Kharrazi und ich veränderten den Code derart, dass für den Fall von Temperaturen im Elektronen- oder Gittersubsystem unter 300 K diese wieder auf 300 K hochgesetzt werden. Damit ist im System keine Energieerhaltung mehr gewährleistet, allerdings entspricht dies eher den experimentellen Gegebenheiten und sorgt für eine Stabilität der Simulation.

Das Simulationsprogramm gibt nach festgelegten Zeitintervallen Textdokumente bestimmter Schnittebenen der simulierten Matrix heraus. Dort werden zu jedem Punkt der Schnittebene die Temperatur des Gitter- und des Elektronensubsystems angegeben. Aus diesen Angaben werden Konturdiagramme erstellt, die farblich kodiert den Temperaturverlauf der Matrixebene angeben. Speziell ausgezeichnete Temperaturen sind dann die Schmelz- und Siedetemperatur des Gittersystems, bei denen man die Veränderung des Systems erwartet. Die Dimension der Veränderungen im Material sollten mit den Größen der Konturlinien dieser ausgezeichneten Temperaturen korrelieren, wenn man einen Zusammenhang erwartet. Nach der Erläuterung der Parameterdokumente in Abschnitt 4.2.2 werden die Ergebnisse dieser Konturdiagramme gezeigt und mit experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 4.1 verglichen.

4.2.1 Parameter der Simulation

prefix

Dieser Parameter dient der Bezeichnung der Ausgabedateien. Das Programm generiert zu festgelegten Zeitpunkten (s. Parameter *dropTime*) drei Ausgabedokumente. Diese werden in der Form *Zeitpunkt_prefix.(Schnittebene)* ausgegeben. Es gibt drei Schnittebenen, die *xy*-Ebene als Simulation der Oberfläche, die *xz*-Ebene für die Simulation der Tiefe und die *yz*-Ebene als weiteren Querschnitt, der zur Betrachtung der Simulation der Breite der Ionenspur genutzt werden kann. Dieser Parameter wurde in der hier gerechneten Simulation mit STO, als Kurzform für Strontiumtitanat, bezeichnet. Für Titandioxid wurde entsprechend TiO₂ als Bezeichnung gewählt.

E

Der Parameter *E* in der Simulation steht für die spezifische Projektilenergie

4 Ergebnisse

und wird im Programm in MeV/u angegeben. Der Wert von E wird experimentell vorgegeben. In den hier gerechneten Simulationen wurden verschiedene Energien verwendet: die Bestrahlung von Strontiumtitanat mit 0,56 MeV/u Blei, 4,8 MeV/u Uran und 4,8 MeV/u Gold sowie von Titandioxid mit 4,8 MeV/u Xenon und Gold.

Se

Der Parameter Se dient zur Implementierung des elektronischen Bremsvermögens S_e in der Simulation. Der Wert wird in keV/nm angegeben und kann über das Programm SRIM ermittelt werden (s. Abbildung 4.1 und Abschnitt A.2). Für Strontiumtitanat und die Simulation der Bleibestrahlung beträgt der Wert 25 keV/nm, für Gold 39,5 keV/nm, für Uran 48 keV/nm. Bei Titandioxid und einem Goldprojektil wurde ein Wert von 38 keV/nm ermittelt und für Xenon einer von 28 keV/nm.

I

Der Parameter I gibt das mittlere Ionisationspotentials des Materials in keV wieder. Für die hier gerechneten Simulationen wurde dazu der stöchiometrische Mittelwert aus den mittleren Ionisationspotentialen für Strontium, Titan und Sauerstoff genommen. Diese Werte entstammen aus einer empirischen Formel von Dalton und Turner [138, 139].

$$I(Z) = \begin{cases} 11,2 + 11,7 \cdot Z \text{ eV} & Z \leq 13 \\ 52,8 + 8,71 \cdot Z \text{ eV} & Z > 13 \end{cases} \quad (4.8)$$

Für Titan und Strontium mit Kernladungszahlen $Z > 13$ tritt der zweite Fall von Gleichung 4.8 ein. Es folgen mittlere Ionisierungspotentiale von $I(\text{Ti}) = 244$ eV und $I(\text{Sr}) = 383$ eV. Bei Sauerstoff tritt der erste Fall von Gleichung 4.8 ein. Das Ionisierungspotential wäre demnach $I(\text{O}) = 104,8$ eV. In stöchiometrischer Mittelung ergibt sich $I(\text{STO}) = (I(\text{Sr}) + I(\text{Ti}) + 3I(\text{O}))/5 = 0,188$ keV, bei Titandioxid entsprechend 0,151 keV. Alternativ können Werte der mittleren Ionisierungspotentiale von SRIM direkt genommen werden. Diese finden sich für verschiedene Materialien auf der SRIM-Webseite unter:

www.srim.org/SRIM/SRIMPICS/IONIZ.htm

4.2 Modellierung der Anregung im Thermal-Spike-Modell

Die Abweichung der Werte aus obiger Formel und der Werte von SRIM sind im Bereich von 20 eV.

n_ atom

Der Parameter *n_ atom* gibt die Atomdichte des Materials an. Für Strontiumtitanat entstammt der verwendete Wert dem Datenblatt der Bezugsfirma CrysTec [97] mit 5,12 g/cm³. Für Titandioxid liegt der Wert bei 4,26 g/cm³ [140].

mol_ m

Die molare Masse des Zielkristalls wird über den Parameter *mol_ m* angegeben und lässt sich aus den Massen der einzelnen Bestandteilen errechnen. Für Strontiumtitanat beträgt der Wert 183,49 g/mol, bei Titandioxid 79,86 g/mol.

TD

Die Debye-Temperatur *TD* von Strontiumtitanat entstammt einer Veröffentlichung von Duran et al. [141] und wird mit 650 K angegeben. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie die Werte von Ledbetter et al. [142]. Die Debye-Temperatur von Titandioxid wurde mit 670 K angenommen [143].

noofelec

Als Anzahl der Elektronen *noofelec*, die pro Atom bzw. Molekül bereitgestellt werden können, wird mit 1 angenommen.

cuppling

Die Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante *cuppling* wird über das von Osmani bereitgestellte Programm shi_09_4.exe über die Bandlücke des Isolators berechnet. Für Strontiumtitanat wird die Bandlücke von 3,25 eV [144] eingesetzt. Die resultierende Kopplungskonstante beträgt dann $7,28 \cdot 10^{18} \frac{\text{J}}{\text{s K m}^3}$. Bei Titandioxid mit einer Bandlücke von 3 eV [145] ergibt sich dementsprechend ein Wert von $6,76 \cdot 10^{18} \frac{\text{J}}{\text{s K m}^3}$.

DI

Über zwei Arten kann die Gitterdiffusivität *DI* bestimmt werden. Einmal als Quotient aus Wärmeleitfähigkeit (κ) und dem Produkt aus Dichte (*n_ atom*) und

4 Ergebnisse

spezifischer Wärmekapazität (C_V). Für Strontiumtitanat werden die Werte von $\kappa = 11.2 \text{ W/(m K)}$ und $C_V = 0.544 \text{ J/(g K)}$ aus [146] eingesetzt. Als Alternative wurde eine Rechnung über die molare Wärmekapazität (C_m) aus Daten von [147] getätigt. Ein Wert von $0,4 \text{ Å}^2/\text{fs}$ deckt sich für Strontiumtitanat mit beiden Rechnungen. Analog wurde bei Titandioxid vorgegangen. Die entsprechenden Werte für Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität entstammen [145] und ergeben einen Wert der Gitterdiffusivität von $0,036 \text{ Å}^2/\text{fs}$.

DeC

Die Elektronendiffusivität *DeC* wird über die folgende Gleichung aus [148] abgeschätzt:

$$DeC = \frac{1}{3}v\lambda \quad (4.9)$$

Dabei ist v die Elektronengeschwindigkeit und λ die mittlere freie Weglänge. Für die Elektronengeschwindigkeit wurde im Fall dieser Berechnungen die Fermigeschwindigkeit

$$v = v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e^*} = \frac{\hbar \sqrt{3\pi^2 n_e}}{m_e^*} \quad (4.10)$$

verwendet. Die hierfür benötigte Elektronenteilchenzahldichte n_e folgt aus den oben angegebenen Dichten und der Annahme, dass pro Molekül ein Elektron ausgelöst werden kann. Die mittlere freie Weglänge λ wird über die universelle Kurve [149] mit 10 Å abgeschätzt. Die effektive Masse m_e^* des Elektrons im Strontiumtitanat wird in [150] mit $\text{ca. } 7 \cdot m_e$ angegeben. Setzt man alle Werte ein, folgt für die Elektronendiffusivität ein Wert von $4 \text{ Å}^2/\text{fs}$. Derselbe Wert wurde auch für die Berechnungen mit Titandioxid benutzt. Die effektive Masse bei Titandioxid wird in der Literatur zwischen $5 \cdot m_e$ bis $13 \cdot m_e$ angegeben [151].

ntime

Der Zeitparameter *ntime* im Parameterdokument gibt das Zeitintervall, welches simuliert werden soll, vor. Er wird in Pikosekunden angegeben und beträgt für die hier angestellten Simulationen 5 ps .

NX, NY, NZ

Die Variablen *NX*, *NY*, *NZ* legen das Raster von Simulationszellen fest. In den hier durchgeführten Simulationen wurde ein Raster von $(402, 52, 22)$ für die

4.2 Modellierung der Anregung im Thermal-Spike-Modell

Simulation des Uранеinschlags in Strontiumtitanat und (502,52,42) für den Bleieinschlag eingestellt. Bei der Simulation der Winkelabhängigkeit von Gold wurde die Größe derart angepasst, dass die Größe der Zelle mit der erwarteten Länge der Hügelketten übereinstimmt. Für die Simulation eines Einschlags unter einem Winkel von $0,08^\circ$ wurde NX beispielsweise auf 10002 gesetzt.

dx

Der Parameter dx gibt die Größe einer Simulationszelle an. Er wird in Angström angegeben und wurde hier auf 10 eingestellt. Multipliziert man dx mit dem Simulationsraster, bekommt man die Größe des dreidimensionalen Simulationskastens.

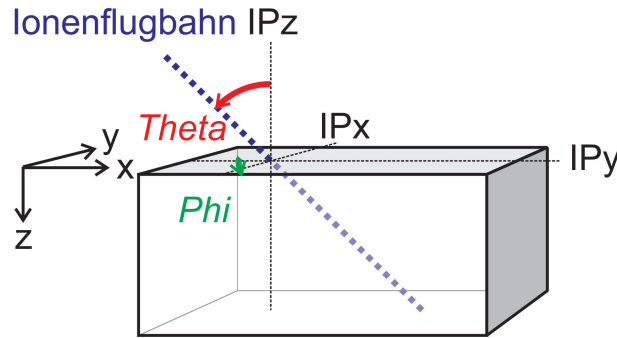


Abbildung 4.11: Schematische Zeichnung des simulierten Kristalls. In Blau ist die Ionenflugbahn eingezeichnet, deren Lage durch den Bezugspunkt IPx , IPy , IPz und die Winkel $Theta$ (rot) und Phi (grün) festgelegt ist.

IPx , IPy , IPz

Über IPx , IPy , IPz wird der Einschlagparameter für den Eintrittspunkt des Ions simuliert (s. Abbildung 4.11). Die Werte geben relative Werte zum Raster NX , NY , NZ an. Für die Simulation von Uran und Blei wurden die Werte (0,35; 0,5; 0,1) gewählt. Bei der Winkelbetrachtung wurde die x -Position IPx je nach Winkel verschieden gewählt, sodass das komplette Temperaturprofil innerhalb des betrachteten Bereichs lag.

$Theta$

Mit $Theta$ wird der Einschlagwinkel simuliert. Der Winkel wird im Bezug auf die Oberflächennormalen zur xy -Oberfläche angegeben (s. Abbildung 4.11). Um eine Simulation für flache Bestrahlungswinkel vorzunehmen, wurden Werte im

4 Ergebnisse

Bereich von 89.92 bis 84, je nach Simulation, verwendet. Der Winkel *Theta* entspricht demnach $90^\circ - \alpha$, mit dem in den Experimenten eingestellten Winkel α (s. Abbildung 4.2).

Phi

Der Programmcode sieht auch Simulationen für azimuthale Variationen in den Bestrahlungswinkeln vor (s. Abbildung 4.11). Hier ist der Wert auf 0 gesetzt, da das Zielmaterial als ein homogenes Material angesehen wird. Dieser Winkel ermöglicht es, für zukünftigen Simulationen andere dreidimensionale Modellkristalle zu nutzen, in denen beispielsweise anisotrope Elektronenverteilungen angenommen werden, ähnlich wie sie in [17] angegeben wurden.

dropTime

Der Parameter *dropTime* ist erneut ein Zeitparameter. Er gibt die Zeitschritte in Femtosekunden an, nach denen ein Textdokument mit den Elektronen- und Gittertemperaturen ausgegeben werden soll. Hier wurde ein Zeitschritt von 50 fs gewählt.

dt

Der Zeitparameter *dt* gibt die numerische Schrittweite zwischen einzelnen simulierten Kristallen in Femtosekunden an. Hier ist eine Schrittweite von 0,5 fs gewählt worden.

Die einzelnen Parameterdokumente können im Anhang A.7 für die verschiedenen Simulationen eingesehen werden.

4.2.2 Auswertung der Simulationsdaten und Vergleich mit experimentellen Daten

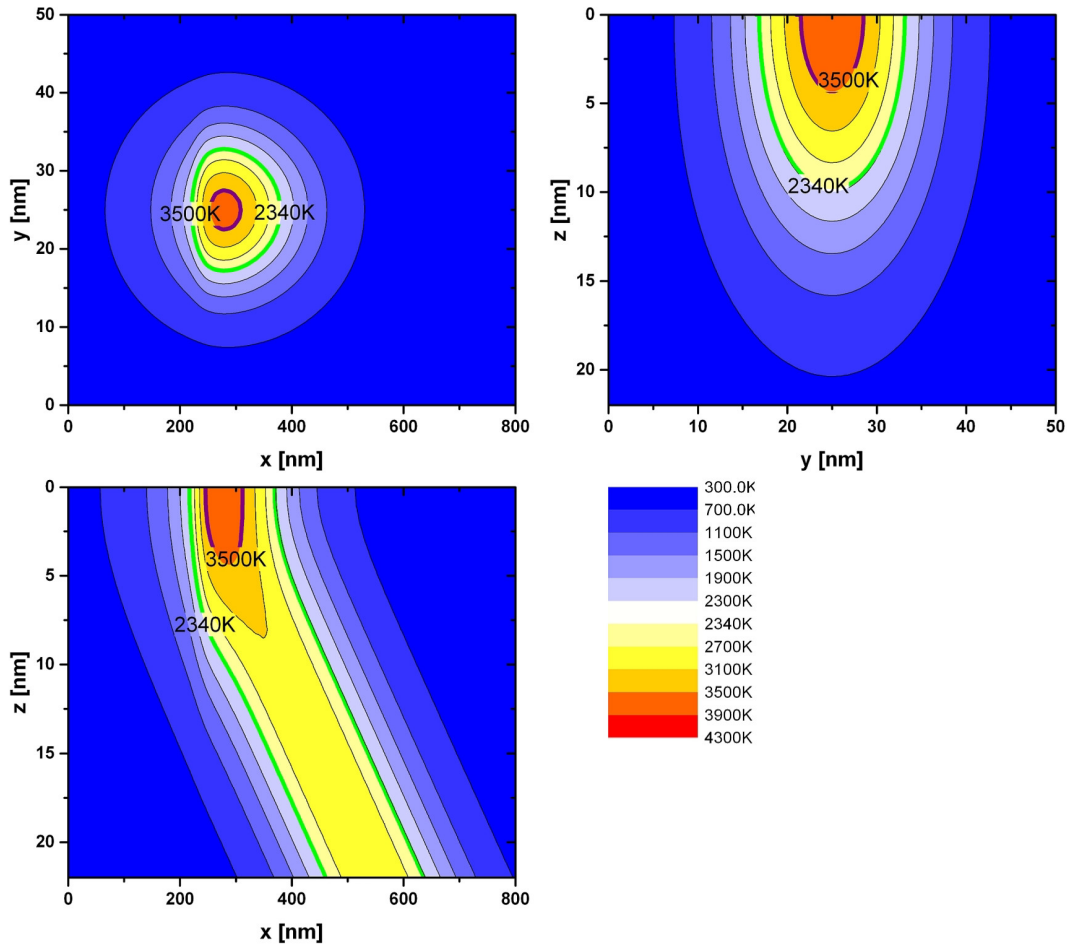


Abbildung 4.12: Konturdiagramme der 3 Ausgabebenen xy , yz und xz des 3D-Simulationsprogramms. Simuliert wurde ein 4° Einschlag eines 4,8-MeV/u-Goldprojektils in Strontiumtitanat. Die grüne Linie zeigt die Isotherme der Schmelztemperatur von Strontiumtitanat an, violett gibt die Siedetemperatur von Strontiumoxid an. Dargestellt sind die Ausgabedaten für den Zeitpunkt 1600 fs nach dem simulierten Ioneneinschlag.

Wie zu Beginn dieses Abschnitts schon erwähnt, werden die Simulationsdaten als Textdokumente ausgegeben. Zu den mit *dropTime* gewählten Zeitpunkten werden jeweils drei Dateien erzeugt, die xy -, die xz - und die yz -Ebene, mit den Temperaturen für das Gitter- und das Elektronensubsystem. In Abbildung 4.12 sind als Beispiele Konturdiagramme dieser drei Ebenen zu einem Zeitpunkt 1600 fs nach dem simulierten Ioneneinschlag dargestellt. Die Farbskala gibt jeweils die Gittertemperaturen an den verschiedenen Punkten der simulierten Matrix wieder.

4 Ergebnisse

In den Konturdiagrammen sind zwei Temperaturen besonders ausgezeichnet, die Schmelztemperatur von Strontiumtitanat (2340 K)[97] und die Siedetemperatur von Strontiumoxid (3500 K)[152]. Für Strontiumtitanat gibt es keinen Literaturwert für eine Siedetemperatur, da das Material vorher bereits dekomponiert, also zu einer Mischung von Strontiumoxid und Titandioxid übergeht. Die Simulationsdaten helfen bei der Beurteilung, ob der Prozess der Grabenbildung, ähnlich wie jener der Hügelbildung, durch einen thermischen Transportprozess beschrieben werden kann. Mit der xy -Ebene der Simulation wird die Oberfläche des Materials simuliert. Die Längen der Hügelketten und der Gräben werden abgeschätzt, indem die Ausdehnung der durch die Konturlinien begrenzten Fläche der entsprechenden ausgezeichneten Temperaturen vermessen wird. Zunächst wird auf das Vorgehen für die Auswertung zur Betrachtung der Hügelketten eingegangen.

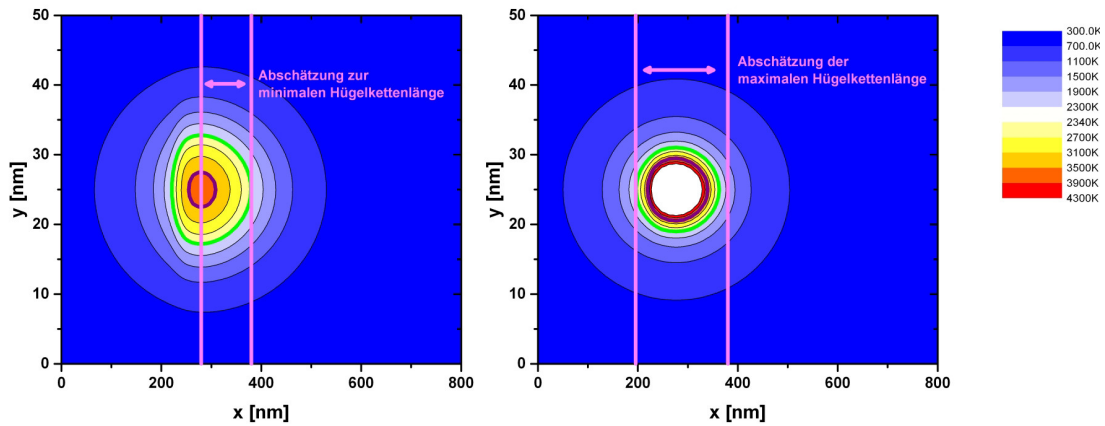


Abbildung 4.13: Auswertung der Simulationen. Links: Konturdiagramm der 4°-Gold-Bestrahlungs-Simulation mit 4,8 MeV/u 1600 fs nach dem simulierten Einschlag. Für die Abschätzung des minimalen Hügelkettenbereichs wird die Distanz zwischen Einschlagpunkt und der maximalen Ausdehnung in positiver x -Richtung angenommen. Rechts: Konturdiagramm der 4°-Gold-Bestrahlungs-Simulation mit 4,8 MeV/u 100 fs nach dem simulierten Einschlag. Für die Abschätzung der maximalen Distanz des Hügelkettenbereichs wird die Länge zwischen dem Punkt der maximalen Ausdehnung in positiver x -Richtung und der maximalen Ausdehnung hin zu kleineren x -Werten angenommen.

Im Abschnitt 4.1.1 wurde in Abbildung 4.4 eine Winkelstudie einer mit Gold bestrahlten Strontiumtitanatprobe vorgestellt. Ausgehend von diesem Experiment sind Simulationen zu verschiedenen Winkeln eines Goldeinschlags durchgeführt worden. In Zeitschritten von 50 fs sind Bilder der Gittertemperatur der xy -Ebene bis zu einem Zeitpunkt 5 ps nach dem Ioneneinschlag generiert worden. Schaut man sich die Bilder nacheinander in chronologischer Reihenfolge an, sieht man die simulierte zeitliche Entwicklung des Gittertemperaturprofils. Die Frage ist, was

4.2 Modellierung der Anregung im *Thermal-Spike-Modell*

man aus den gezeigten Diagrammen als Wert für die Ausdehnung der Hügelkette annimmt. Zwei Werte für eine „minimale“ und eine „maximale“ Abschätzung werden angeführt. Abbildung 4.13 veranschaulicht die beiden Abschätzungen. Gezeigt werden hierzu die xy -Daten der 4° -Gold-Bestrahlungs-Simulation mit 4,8 MeV/u. Ausgehend von der zeitlichen Entwicklung der Konturdiagramme kann ein Zeitpunkt gefunden werden, an dem die Ausdehnung der vom Einschlagpunkt des Ions aus gesehenen positiven x -Richtung des Schmelzbereichs > 2340 K maximal ist (s. linkes Diagramm in Abbildung 4.13). Die Distanz vom x -Wert des Einschlagpunktes des Ions bis zu dem x -Wert der maximalen Ausdehnung des Schmelzbereichs > 2340 K in der x -Richtung wird hier als „minimale“ Ausdehnung der Hügelkette bezeichnet. Dem liegt die Idee zugrunde, dass die Hügel aufgeschmolzenes Material sind. Die Hügelbildung, so die Annahme, kann nur dort beobachtet werden, wo unterhalb des geschmolzenen Materials Bereiche mit lokaler hoher Elektronendichte angeregt wurden. Dort, in den tieferen Schichten des Kristalls, läuft dann ebenfalls ein Schmelzprozess ab. Material von unten drückt an die Oberfläche und erstarrt dort wieder. Bei gleichmäßiger Elektronenverteilung sieht man keine Kette einzelner Hügel, sondern eine zusammenhängende Erhöhung.

Als eine „maximale“ Abschätzung der Hügelkettenlänge wird nicht der x -Wert des Einschlagpunktes verwendet, sondern die maximale Ausdehnung des Schmelzbereichs in die vom Einschlagpunkt des Ions aus gesehen negative x -Richtung.

Simulationen für den Goldeinschlag sind für die Winkel 4° , 3° , 2° , 1° , $0,3^\circ$ und $0,08^\circ$ durchgeführt worden. Aus jeder Simulation sind somit zwei Punkte, einer für die minimale und einer für die maximale Abschätzung, ermittelt worden. Diese werden dann mit den Daten aus Abbildung 4.4 verglichen. Wie in Abschnitt 4.1.1 erwähnt sind den experimentellen Daten Fehlerbalken für die Abschätzung des Fehlers im Winkel hinzugefügt worden. An die Daten aus den Simulationen sind ebenfalls Fitfunktionen nach Gleichung 4.1 angepasst worden. Die Werte des Fitparameters d der Simulation liegen zwischen $12,1 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ (bei maximaler Abschätzung) und $6,99 \text{ nm} \pm 0,01 \text{ nm}$ (bei minimaler Abschätzung).

Als Ursache für die Grabenbildung wird ein Verdampfungs- oder Sublimationsprozess angenommen. Daher wird analog zu der in Abbildung 4.13 aufgezeigten Auswertung die Länge und Breite der maximalen Ausdehnung des Bereich der Temperatur > 3500 K bestimmt. Die sich ergebenden Zahlenwerte werden

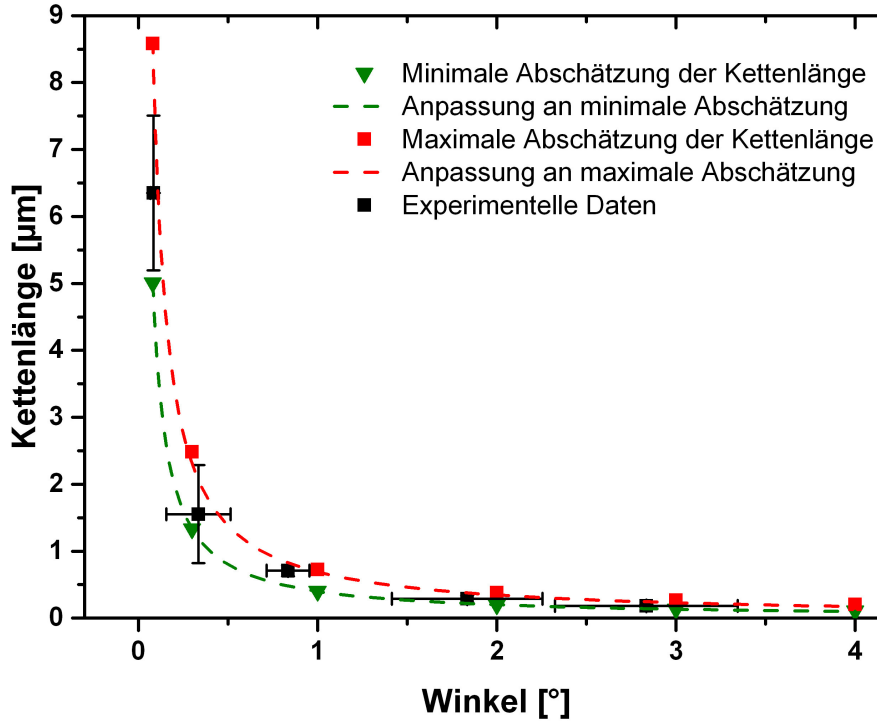


Abbildung 4.14: Winkelabhängigkeit der Hügelkettenlänge auf Strontiumtitanat bestrahlt mit 4,8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$. Neben den schwarzen experimentellen Daten wurden aus Simulationen abgeschätzte minimale (grün) und maximale (rot) Kettenlängen dem Datensatz zugefügt. Ebenfalls wurden die Datenanpassungen aus Gleichung 4.1 als gestrichelte Linien angegeben. Für die minimale Abschätzung ergibt sich ein Fitparameter d von $6,99 \text{ nm} \pm 0,01 \text{ nm}$, für die maximale Abschätzung ein Wert von $12,1 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$.

als „Abschätzung maximaler Länge“ bezeichnet. Aus experimentellen Beobachtungen kann man zudem schließen, dass die Grabenbildung nur zu Beginn der Hügelkette existiert (s. Abbildung 4.8 b bis d und f). Dort existieren keine Hügelketten oder wenn, dann nur sehr kleine (s. Abbildung 4.8 d). Dies deckt sich mit der Überlegung aus [16], dass nur dort Hügelketten entstehen, wo aus unteren Schichten Material nach oben drückt. Die x -Ausdehnung des Grabens wird demnach von dem Punkt aus, an dem die Siedetemperatur vor dem Ioneneinschlag ihren minimalen x -Wert erreicht hat, bis zum x -Wert des Auftreffpunktes des Ioneneinschlags bestimmt. Diese Länge wird als „Abschätzung minimaler Länge“ bezeichnet. Für die Winkel 1° , $2,6^\circ$ und $4,6^\circ$ wurden Simulationen einer Bleibestrahlung mit 0,56 MeV/u in Strontiumtitanat durchgeführt. Die daraus abgeleiteten Daten zur Abschätzung der Grabenlänge werden den experimentellen Daten aus Abbildung 4.9 zugeordnet und mit ihnen in Abbildung 4.15 dargestellt. Eine weitere Analyse verschiedener Simulationsdaten für die Projektile Gold, Blei,

4.2 Modellierung der Anregung im Thermal-Spike-Modell

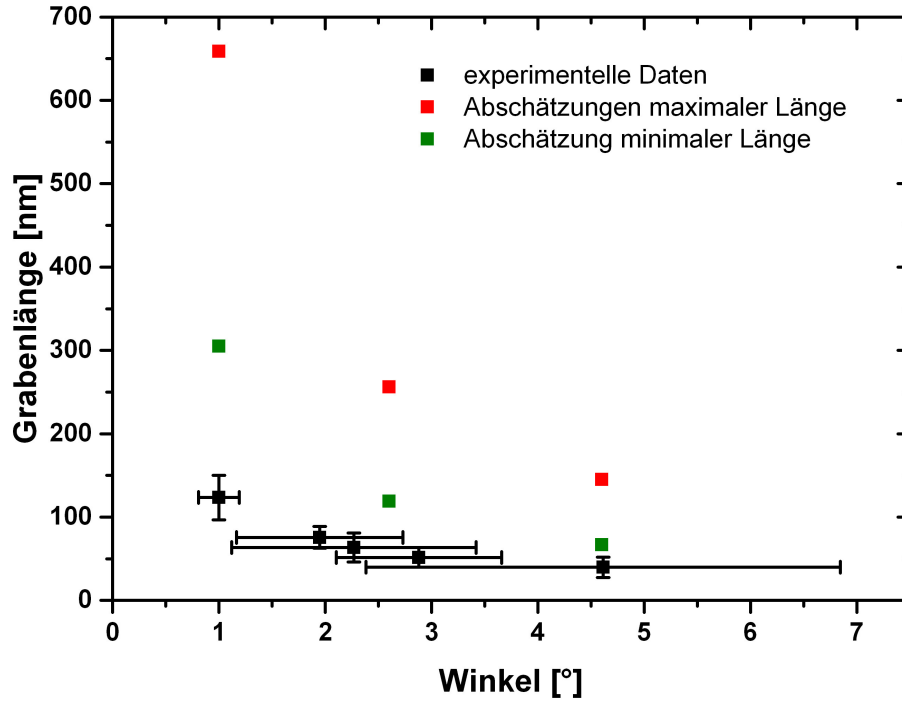


Abbildung 4.15: Winkelabhängigkeit der Grabenlänge auf Strontiumtitanat bestrahlt mit 0,56 MeV/u $^{208}\text{Pb}^{31+}$. Neben den schwarzen experimentellen Daten wurden aus Simulationen abgeschätzte minimale (grün) und maximale (rot) Grabenlängen dem Datensatz zugefügt.

Projektil	exp. Grabenlänge [nm]	min. Abschätzung [nm]	max. Abschätzung [nm]
Au 2°	87 ± 27	191	248
Au 1°	87 ± 27	244	498
Pb 4,6°	40 ± 12	67	145
Pb 2,6°	40 ± 12	119	256
U 6°	66 ± 13	47	97
U 4°	66 ± 13	58	137
Xe 1,5°	186 ± 50	136	265

Tabelle 4.1: Daten aus der Auswertung der Simulationsdaten für verschiedene Winkel und Projektil. Die experimentellen Daten für die Grabenlänge entstammen einer Messung, die in dem Winkelbereich der Simulationsdaten liegt. Für die Goldbestrahlung entstammen die Daten einer Bestrahlung unter $1,4^\circ \pm 0,3^\circ$, für Blei einer unter $4,6^\circ \pm 2,2^\circ$, für Uran einer Bestrahlung unter $5,6^\circ \pm 1,2^\circ$ und für Xenon einer Bestrahlung unter $1,5^\circ \pm 0,38^\circ$.

Uran und Xenon liefern Abschätzungen für die Längen der Gräben. Die Daten sind in der Tabelle 4.1 dargestellt. Sie zeigen, dass die Simulationsdaten für Gold und Blei die experimentellen Daten weit überschätzen. Für Uran und Xenon

4 Ergebnisse

hingegen stimmen sie grob überein.

Projektil	exp. Grabenbreite [nm]	sim. Breite [nm]
Au 2°	10 ± 2	9
Au 1°	10 ± 2	10
Pb 4,6°	11 ± 5	14
Pb 2,6°	11 ± 5	14
U 6°	12 ± 4	12
U 4°	12 ± 4	13
Xe 1,5°	9 ± 2	7

Tabelle 4.2: Daten aus der Auswertung der Simulationsdaten für verschiedene Winkel und Projektil. Die experimentellen Daten für die Grabenbreite entstammen einer Messung, die in dem Winkelbereich der Simulationsdaten liegt. Für die Goldbestrahlung entstammen die Daten einer Bestrahlung unter $1,4^\circ \pm 0,3^\circ$, für Blei einer unter $4,6^\circ \pm 2,2^\circ$, für Uran einer Bestrahlung unter $5,6^\circ \pm 1,2^\circ$ und für Xenon einer Bestrahlung unter $1,5^\circ \pm 0,38^\circ$.

Neben der Abschätzung der Länge kann auch die Breite der Gräben abgeschätzt werden. Die Simulationsdaten finden sich in der Tabelle 4.2. Hier zeigen sich relativ gute Übereinstimmungen zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsdaten.

4.3 Massenspektrometrie an Strontiumtitanat

Die beobachtete Grabenbildung bei Bestrahlungen mit schnellen schweren Ionen von Strontiumtitanat muss mit einem Emissionsverhalten verknüpft sein (s. Abbildung 4.10 in Abschnitt 4.1). Daraus ergibt sich die Frage, ob man die Spurbildung mit dem Prozess der Zerstäubung verknüpfen kann. Zudem erfolgt der Energieeintrag der schnellen schweren Ionen in erster Linie über elektronische Anregungen. Daher ist es möglich, dass Bindungen im Festkörper geschwächt oder Bereiche lokal ionisiert werden (s. Kapitel 2). Dies kann ebenfalls Auswirkungen auf das Emissionsverhalten haben. Um das Emissionsverhalten zu analysieren, ist der Aufbau in Darmstadt um das Flugzeitmassenspektrometer erweitert worden. Mit ihm kann der geladene Anteil der emittierten Partikel detektiert werden. Um zunächst einen Überblick über das Verhalten von Strontiumtitanat unter dem Beschuss mit verschiedenen Projektilen zu erhalten, werden in Abschnitt 4.3.1 die SIMS-Signale dieser Bestrahlungen vorgestellt. Sie dienen in erster Linie dazu, mögliche emittierte Partikel zu identifizieren und Unterschiede im Emissionsverhalten wahrzunehmen. Im Abschnitt 4.3.2 werden die Signale von Strontiumtitanat unter MeV/u-Ionenbeschuss genauer untersucht. Dazu wurden dieselben Ionen verwendet, welche zur Erzeugung der Spuren genutzt wurden.

Bevor auf die Ergebnisse im Einzelnen eingegangen wird, werden hier allgemeine Hilfestellungen vorgestellt, die die Auswertung erleichterten. Bei der Untersuchung von Strontiumtitanat als Verbindung aus drei Komponenten empfiehlt es sich für die Interpretation der Massenspektren, eine Liste mit möglichen Permutationen der drei chemischen Komponenten und deren Massen anzulegen. Dies stellt eine Erleichterung bei der späteren Interpretation von Massenspektren im Allgemeinen dar. Sauerstoff kommt in der Natur im Wesentlichen als ein Isotop mit der atomaren Masse 16 u vor. Titan hat ein relativ eindeutiges Isotopenmuster mit einem Hauptisotop bei atomarer Masse 48 u, was ca. 75 % von Titan ausmacht, und vier Isotope bei 46 u, 47 u, 49 u und 50 u, die alle mit zwischen 8 % und 5 % in der Natur vorkommen. Strontium hat ein dominierendes Isotop bei atomarer Masse 88 u, was etwa 82 % des Strontiums ausmacht. Zudem gibt es drei weitere Isotope bei der atomaren Masse 84 u mit ungefähr 0,6 %, der atomaren Masse 86 u mit ungefähr 10 % und der atomaren Masse 87 u mit um die 7 %. Als weitere Hilfen können die Internetseiten

4 Ergebnisse

<http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>
[http://www.stolaf.edu/depts/chemistry/courses/
toolkits/380/js/masscalc/](http://www.stolaf.edu/depts/chemistry/courses/toolkits/380/js/masscalc/)
http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

empfohlen werden, wobei die letzten beiden für die Interpretation von organischen Molekülen geeignet sind¹.

Ein zentraler Punkt für die Interpretation der Massenspektren ist die richtige Kalibrierung derselben. Vergegenwärtigt man sich Gleichung 3.1 aus Abschnitt 3.3.1, sieht man den Zusammenhang zwischen der Flugzeit eines Teilchens und seinem Verhältnis von Masse und Ladung. Die aufgenommenen Spektren sind zunächst nur Ionenankunftszeiten. Diese Flugzeiten sollen in eine Masse umgerechnet werden.

Ein weiterer Punkt ist die richtige Normierung der Signalintensitäten. Die Messkarte gibt lediglich die Anzahl von Ereignissen (Counts, kurz: cts) zu bestimmten Zeitpunkten nach Start der Messung an. Da man mit der verwendeten Software über mehrere Spektren summiert, ist es sinnvoll, um auf einen Beschluss zu normieren, das Signal durch die Anzahl der Repetitionen (kurz: reps) zu teilen. Trägt man dies auf, ergibt sich ein Spektrum, wie es in Abbildung 4.16 zu sehen ist. Die Signalthöhe kann im Prinzip zur Bestimmung der Zerstäubungsausbeute und damit zum Vergleich der Ausbeuten aus den Gräben genutzt werden. Allerdings müssen dabei einige Dinge beachtet werden, auf die im Weiteren noch hingewiesen wird.

In beinahe jedem Spektrum positiver Ionen treten Natrium mit der atomaren Masse 23 u und Kalium mit der atomaren Masse 39 u als natürliche Verunreinigungen auf. Beide Alkalimetalle lassen sich leicht ionisieren, haben demnach eine hohe Ionisierungswahrscheinlichkeit [89] und können deshalb als deutliche Signale in Spektren ausgemacht werden. Dies nutzt man für eine erste Kalibrierung der Messkurven, hin zu einer Massenskala, aus. Stellt man Gleichung 3.1 für ein lineares Flugzeitmassenspektrometer um, folgt für die Eichung der Zusammenhang zwischen dem Ionenmasse-zu-Ladungsverhältnisses m/q und dem Zeitpunkt t :

$$m/q = \frac{2U_{target}}{\Delta l^2} \cdot \Delta t^2 = \text{slope} \cdot (t + \text{intercept})^2 \quad (4.11)$$

¹ Der zuletzt genannte Link vom National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan, ist seit dem 27.04.2016 nicht erreichbar, soll aber wieder freigeschaltet werden.

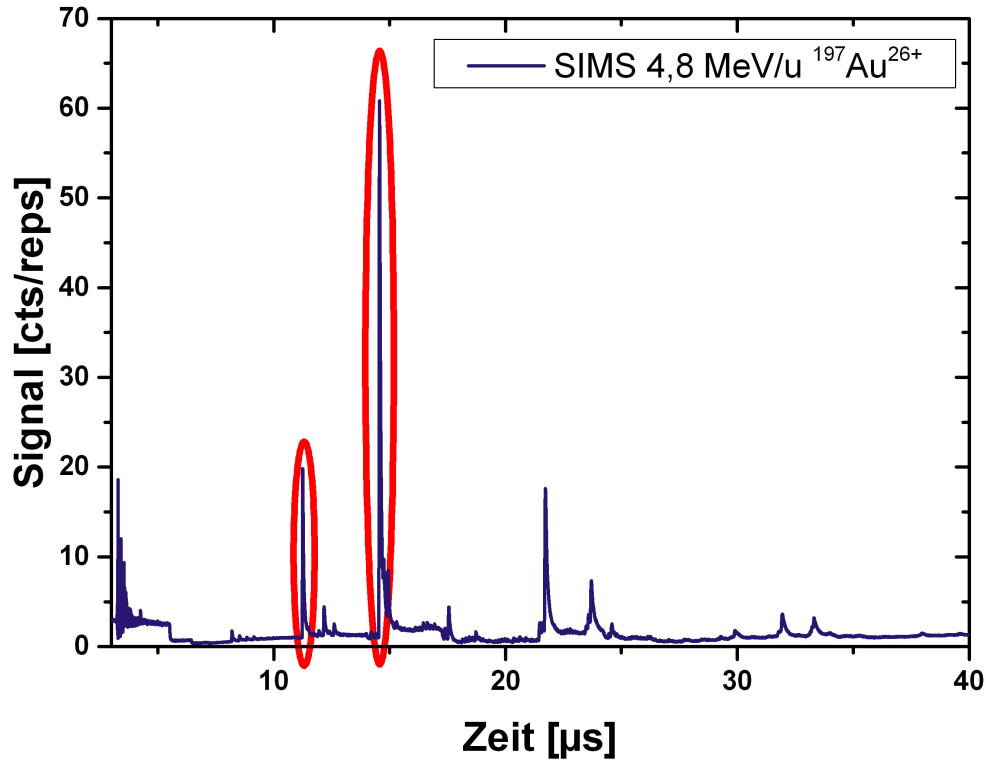


Abbildung 4.16: Massenspektrum positiver Sekundärionen von Strontiumtitanat bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au aus Rohdaten der TOF-Software. Aufgetragen sind die Signale am Detektor gegen ihre Ankunftszeit. Rot umkreist sind typische Verunreinigungspeaks Natrium und, zu einem späteren Zeitpunkt, Kalium, die zur Eichung der Massenskala verwendet werden können.

wobei „slope“ und „intercept“ die Bezeichnungen der Eichparameter in der verwendeten (von A. Wucher programmierten) Software sind, in denen die Parameter wie Driftstrecke Δl und die Extraktionsspannung U_{target} eingehen. Die Ladung q des Ions ist in den hier in der Arbeit untersuchten Spektren immer 1. Theoretisch ist aber eine Detektion von mehrfach geladenen Teilchen möglich. Diese ist jedoch sehr unwahrscheinlich und wird nicht in den Spektren beobachtet. Zu Gleichung 4.11 ist zu sagen, dass in dieser Arbeit ein Flugzeitmassenspektrometer mit Reflektoren verwendet wurde. Hierbei geht nicht nur U_{target} als Spannung direkt ein, sondern auch $U_{reflect}$ sowie Größen von Driftstrecken und Reflektorstrecken (s. [153]). Die Größen „slope“ und „intercept“ reichen dabei immer noch zur Kalibrierung aus.

In Abbildung 4.16 beobachtet man zum Zeitpunkt 21 μs ebenfalls einen ausgeprägten Peak, der nach der Eichung über Natrium und Kalium der atomaren

4 Ergebnisse

Masse 88 u, der des Strontiumisotops, entspricht. Häufig lohnt es sich, nach einer ersten Eichung mit Natrium und Kalium nochmals eine zweite Eichung vorzunehmen, um einen Fehler in der Eichung durch die Wahl zeitlich kurz aufeinanderfolgender Peaks als Stützstellen für höhere atomare Massen auszugleichen. Dazu sollte man sich aber im Klaren darüber sein, welche Massen erwartet werden. Bei einer ersten Eichung der Spektren mit dem TOF-SIMS-Gerät in Duisburg, dessen Spektren in Abschnitt 4.3.1 vorgestellt werden, zeigte sich etwa, dass der dominante Strontiumoxidpeak nicht den erwarteten Wert von 104 u zeigte, sondern eine Strontiumoxidwasserstoffverbindung mit atomarer Masse 105 u war. Verwendet man zur Eichung diesen Peak und den Natriumpeak, erkennt man jedoch relativ schnell, dass alle anderen erwarteten atomaren Massen von ihren nominellen Massen abweichen.

Wurde bei dem Spektrometer einmal die korrekte Eichung vorgenommen, lässt sie sich auf die spätere Analyse anderer Proben übertragen. Allerdings darf nicht vergessen werden, dass die Werte von „slope“ und „intercept“, etwa nach einem Probenwechsel, in geringem Maße angepasst werden müssen. Ein Grund dafür ist, dass die Größe von elektrischen Feldern und Abständen in die Eichung eingeht und diese etwa durch die Dicke und elektrische Permeabilität der Probe verändert werden können.

4.3.1 Sekundärionen-Massenspektrometrie an Strontiumtitanat

Hier werden Sekundärionenmassenspektren von Strontiumtitanat unter Verwendung verschiedener Projektile vorgestellt. Die verwendeten Projektile sind zum einen die an der Strahllinie in Darmstadt verwendeten Projektile, der MeV/u-UNILAC-Strahl (hier ^{197}Au mit 4,8 MeV/u, mit einem integrierten Stromwert von 0,77 nA) und der 5-keV-Argonstrahl (mit ≈ 100 nA), zum anderen die Ionenquellen des ION-TOF-Gerätes in Duisburg (s. Abschnitt 3.3.2) mit der Flüssigmetall- (Bi^+ Strom von 1,06 pA, Bi_3^+ Strom 0,63 pA) und der Gas-Cluster-Ionenquelle (Ar_{1000}^+ mit 0,12 pA) sowie der mit Sauerstoff betriebenen Doppelquellensäule. Um einen Vergleich der SIMS-Spektren zu ermöglichen, wurden diese auf die Signalthöhe des dominanten ^{88}Sr -Isotopen-Peaks normiert. Die Spektren wurden nicht durch den Ionenstrom geteilt. Im Fall des MeV-Strahls traten Probleme auf, die im späteren Abschnitt und in der Diskussion näher erläutert wer-

den. Die Ergebnisse sind für den atomaren Massenbereich von 0 u bis 400 u in den Abbildungen 4.17, 4.18, 4.19 und 4.20 dargestellt. Auf der Abszissenachse sind in jedem Bild die atomaren Massen in einem Bereich von 100 u aufgetragen. Die Ordinatenachsen sind, abhängig von den normierten Signalintensitäten, an die jeweiligen Signalthöhen angepasst. Hierauf ist bei der Betrachtung der Datensätze besonders zu achten. Um den jeweiligen Peaks Isotope bzw. Elemente oder Cluster zuzuordnen, wurden die jeweiligen Bereiche grau unterlegt. Die Breite dieser Bereiche ist mit der Massenskala verknüpft und entspricht der Breite, die für das Isotopenmuster zu erwarten ist. Kleine Isotopenmengen, etwa das natürlich nur zu 0,6 % vorkommende Strontiumisotop ^{84}Sr , wurden der Übersicht halber nicht mitberücksichtigt. Allerdings kann ^{84}Sr z. B. bei der Bestrahlung mit 30 keV Bi^+ und Bi_3^+ beobachtet werden. An vielen Stellen wurden Bereiche unterlegt, an denen mögliche Cluster zu erwarten sind, obwohl diese nicht in jedem Spektrum zu finden sind. Unter jedem grauen Bereich in den Abbildungen sind die möglichen Elemente bzw. möglichen zu erwartenden Cluster angeführt.

Abbildung 4.17 zeigt den Massenbereich für kleine atomare Massen, wo auch die elementaren Bestandteile von Strontiumtitanat zu finden sind. Die ersten in jedem Spektrum vorkommenden Peaks sind Natrium und Kalium. Das zu erwartende Titanisotopenmuster kann bei Bestrahlungen mit einfachen Projektilen wie 30 kV Bi^+ und 30 kV Bi_3^+ im SIMS-Signal klar ausgemacht werden. Der Titanhauptpeak ist etwa halb so groß wie der Strontiumhauptpeak. Auch die Bestrahlung mit 5 kV Ar^+ zeigt Titanpeaks, wenngleich das Isotopenmuster nicht klar zu erkennen ist. Das Signal ist durch die Auflösung des Spektrometers und durch die hohe Basislinie (bei ca. 2 %) schlecht auszumachen, jedoch sieht man den Titanhauptpeak. Er hat etwa 16 % der Höhe des Strontiumpeaks. Nach Abzug der Basislinie hat im 4,8-MeV/u-Gold-Beschussignal der Titanhauptpeak nur ca. 2 % der Höhe des Strontiumhauptpeaks. Auch unter Ar_{1000} Clusterbeschuss ist der Titanpeak mit 8 % der Höhe des Strontiumhauptpeaks sehr klein. Bei Oberflächen, die durch Sauerstoff gereinigt wurden und anschließend mit Ar_{1000} Clustern beschossen wurden, kann quasi kein elementares Titan als Ion gemessen werden. Das erste Fragment, TiO , zeigt bei Beschuss mit den 30-kV-Ionen das typische Isotopenmuster des Titans. Im 5-kV- Ar^+ -Spektrum ist das Muster nicht so klar zu sehen, man kann trotzdem den Hauptpeak mit 5 % ausmachen. Im 10-kV- Ar_{1000} -Beschuss-Spektrum mit Ar_{1000} -Reinigung hat der Hauptpeak ebenfalls eine Höhe

4 Ergebnisse

von 5 %. Bei den übrigen beiden Spektren ist er deutlich kleiner als 3 % und kann kaum ausgemacht werden.

TiO₂ ist in den meisten Messungen nicht zu finden bzw. liegt auch hier der Wert unter 3 %. Lediglich die Ar₁₀₀₀-Cluster bewirken eine Emission von TiO₂-Ionen. Der Strontiumhauptpeak ist deutlich in jedem Spektrum auszumachen, weshalb er zur Normierung genutzt wurde. Das 10-kV-Ar₁₀₀₀-Spektrum und der MeV-Beschuss zeigen im Gegensatz zu den anderen Spektren einen kleinen Peak bei Masse 89 u. Dieser Peak kann mit einem SrH⁺-Ion verknüpft werden. Ein ähnliches Verhalten ist bei SrO auszumachen. Hier taucht ebenfalls ein zusätzlicher dominanter Peak auf, der mit einer Wasserstoffverbindung verknüpft werden kann. Dies ist aber in erster Linie bei dem Gerät in Duisburg zu beobachten. Bei den Messungen aus Darmstadt ist es schwierig, hier eine Unterscheidung vorzunehmen, da die Massenauflösung deutlich schlechter ist. Möglich wäre auch hier, dass ein zusätzliches Wasserstoffatom an den detektierten Clustern angehängt ist. SNMS-Messungen im nächsten Abschnitt deuten darauf hin, dass im keV-Spektrum SrO- und im MeV/u-Spektrum SrOH-Ionen emittiert werden.

In den übrigen Spektren können immer wieder Massen bestimmten Fragmenten zugeordnet werden. Auffällig ist, dass reine Titan-Sauerstoff-Cluster selten detektiert werden. Verbindungen mit dem Strontium, etwa Sr₂O₂, Sr₂TiO₃, Sr₃O₃ oder Sr₂Ti₃O₃, zeigen immer wieder ein Signal, das sich deutlich von der Basislinie abhebt. Bei atomaren Massen über 200 u ist zudem zu beobachten, dass die Peakbreiten deutlich zunehmen und die Signalstärken deutlich nachlassen. Das kommerzielle Gerät dagegen kann immer noch Fragmente nachweisen.

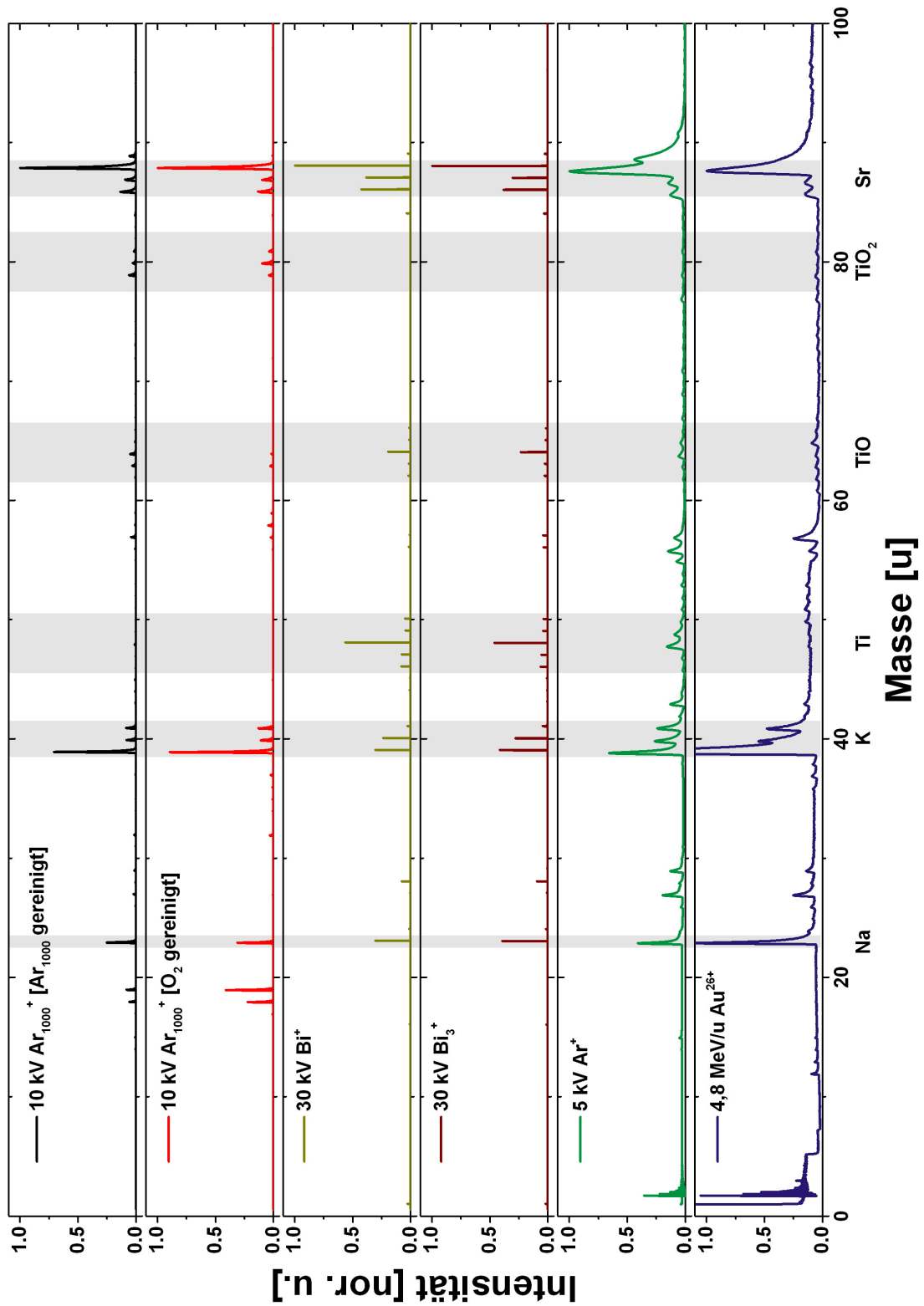


Abbildung 4.17: Auf den ^{88}Sr -Peak normierte SIMS-Signale positiver Ionen vom atomaren Massenbereich 0 u bis 100 u.

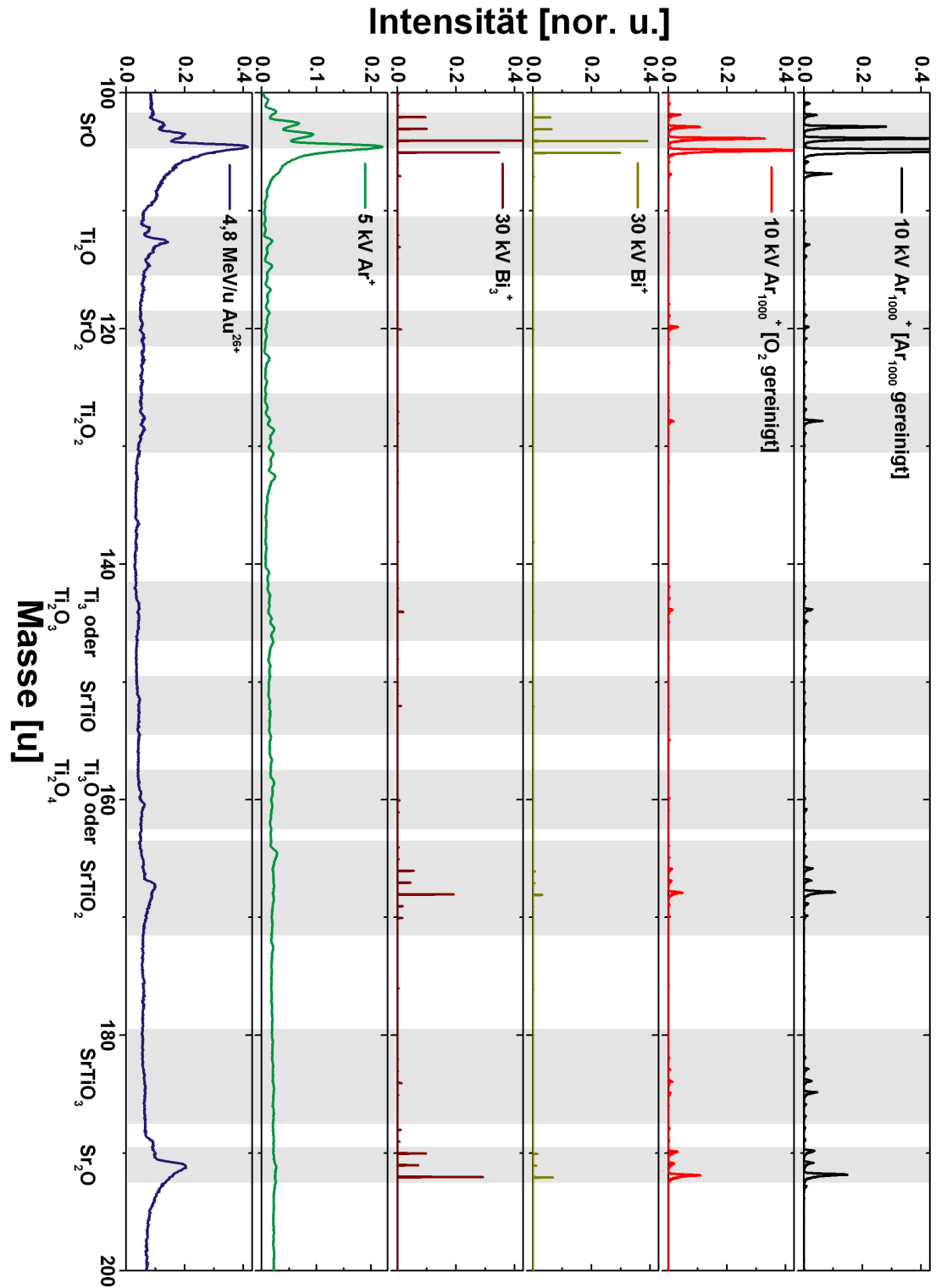


Abbildung 4.18: Auf den ^{88}Sr -Peak normierte SIMS-Signale positiver Ionen vom atomaren Massenbereich 100 u bis 200 u.

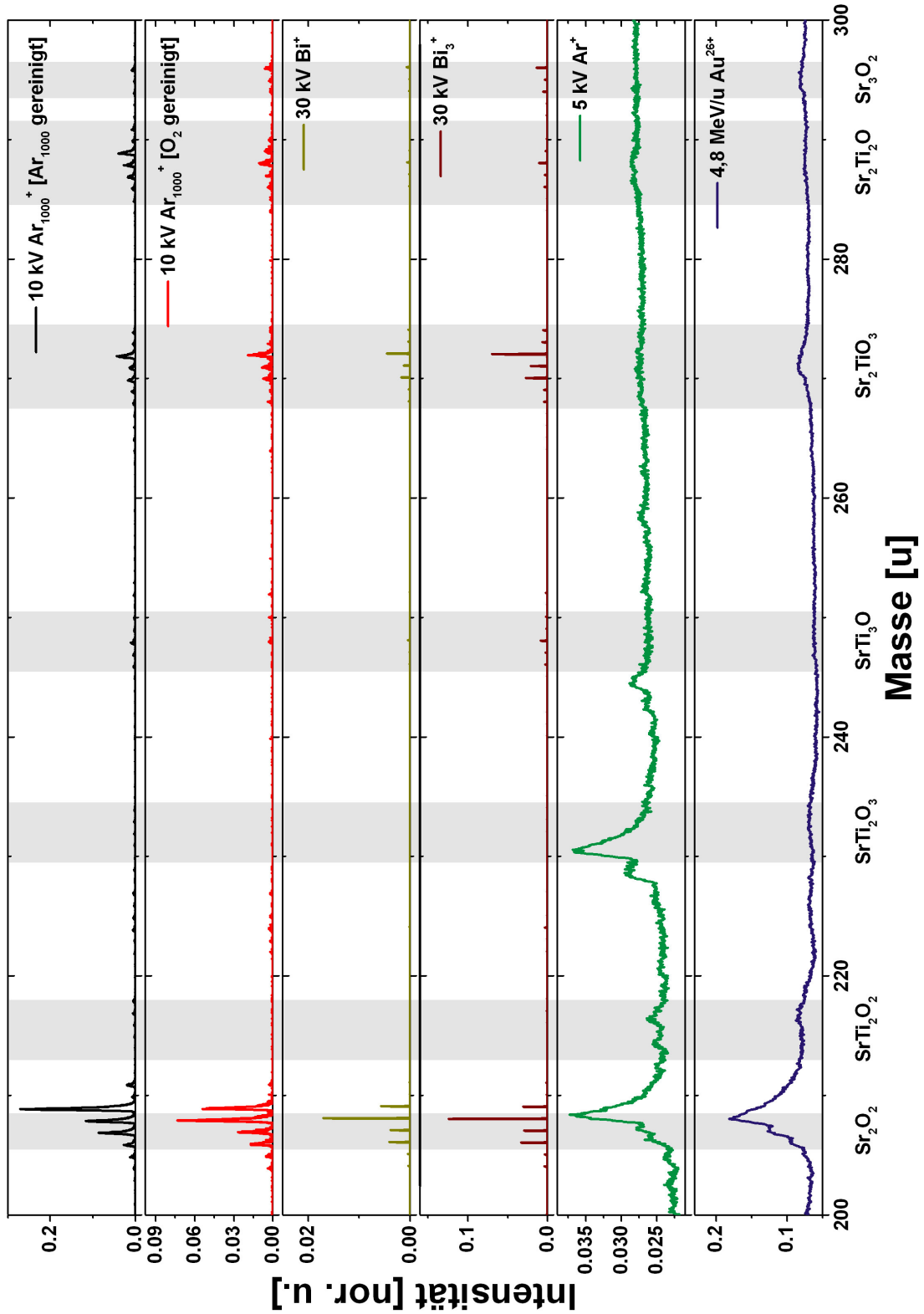


Abbildung 4.19: Auf den ^{88}Sr -Peak normierte SIMS-Signale positiver Ionen vom atomaren Massenbereich 200 u bis 300 u.

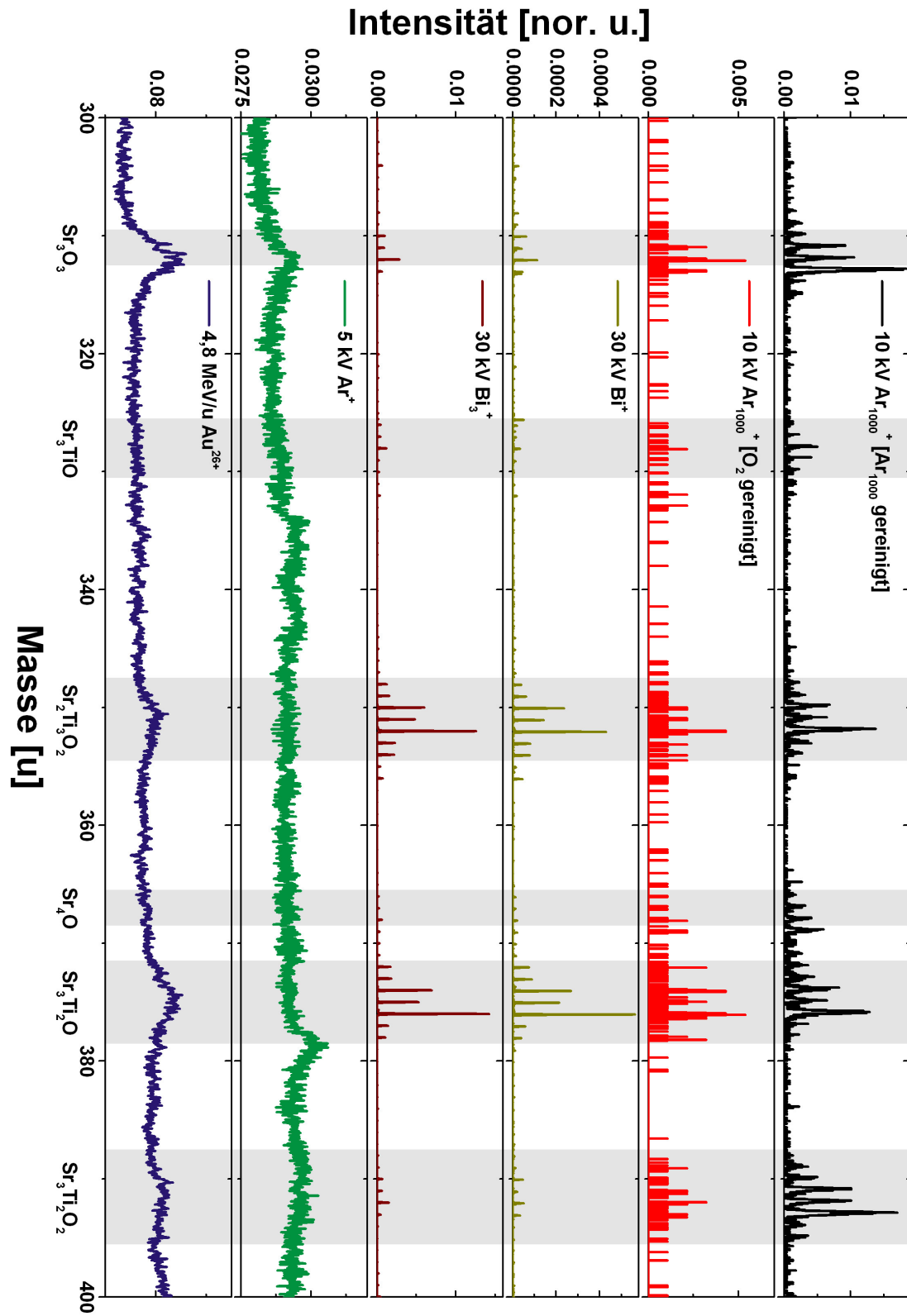


Abbildung 4.20: Auf den ^{88}Sr -Peak normierte SIMS-Signale positiver Ionen vom atomaren Massenbereich 300 u bis 400 u.

4.3.2 MeV-Sekundärionen- und -Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie an Strontiumtitanat

Eine der Fragestellungen, die mit dem Flugzeitmassenspektrometer am Teilchenbeschleuniger in Darmstadt beantwortet werden sollte, ist der Einfluss des MeV-Ionenstrahlbeschusses auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Wie im Grundlagenkapitel bereits erwähnt, finden bei diesen Projektilen Bremsprozesse über Anregungen des Elektronensystems statt. Eine Hypothese lautet, dass durch MeV-Beschuss das elektronische System so stark verändert wird, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeit massiv erhöht wird. Diese Hypothese steht im Einklang mit dem von Fleischer vorgeschlagenen Modell [59], nach dem durch Ionisation entlang der Trajektorie und die damit einhergehende Coulombabstoßung der Teilchen eine Bewegung der Kristallatome einsetzt, die zu der Amorphisierung entlang der Trajektorie führt. Wenn dieser Vorgang zu der von Haff [60] vorgeschlagenen Emission von Teilchen führt, könnte man sich eine erhöhte Ionisierung der Teilchen vorstellen. Auch das Zweitemperaturenmodell (s. Grundlagenkapitel Abschnitt 2.1.3) kann mit einer Erhöhung der Ionisierungswahrscheinlichkeit einhergehen. In diesem Modell wird die Energie des Projektils direkt im Elektronensubsystem deponiert, was zu einem Anstieg der Elektronentemperatur führt. Nach Gleichung 2.17 kommt es durch die Erhöhung der Elektronentemperatur ebenfalls zu einem Anstieg der Ionisierungswahrscheinlichkeit. Kurzum, die Ionisierungswahrscheinlichkeit könnte sich bei MeV/u-Beschuss massiv von Bestrahlungen mit keV-Ionen, bei denen ein nukleares Bremsen erfolgt, unterscheiden. Um dies zu überprüfen, wurden daher Messungen vorgenommen, bei denen zum einen über Sekundärionenmassenspektrometrie-Messungen (SIMS) die emittierten Ionen bestimmt wurden, zum anderen über Nachionisation durch den VUV-Laser Sekundärneutralteilchenmassenspektren (SNMS) aufgenommen wurden. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit α ist das Verhältnis geladener zerstäubter Teilchen einer Spezies Y^+ und seiner gesamten Zerstäubungsausbeute Y . Als experimentelle Näherung wird α mit dem Versuchsaufbau in Darmstadt über den Ausdruck

$$\alpha = \frac{Y^+}{Y} \approx \frac{S_{SIMS}}{S_{SIMS} + c \cdot S_{SNMS}} \quad (4.12)$$

4 Ergebnisse

also über das Verhältnis der SIMS-Signalintensität S_{SIMS} zur Gesamtsignalhöhe $S_{SIMS} + c \cdot S_{SNMS}$, bestimmt, wobei der Faktor c die Effizienz der Nachionisation des Lasers berücksichtigt.

In Abbildung 4.21 sieht man einen kompletten Spektrensatz, wie er mit dem in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Aufbau aufgenommen wurde. Die Zeitskala ist bereits zu einer Massenskala kalibriert worden. Aufgetragen sind die Signalintensitäten am MCP, geteilt durch die Anzahl der summierten Spektren gegenüber der Ionenmasse. Dabei finden sich auf der rechten Seite alle Messungen mit Laserbeschuss, also die SNMS-Signale, und auf der linken Seite die SIMS-Spektren. In der obersten Reihe finden sich die Spektren unter MeV/u-Beschuss (hier ^{197}Au mit 4,8 MeV/u), gefolgt von den Messungen unter keV-Beschuss (mit 5 keV Ar) und die Spektren ohne Ionenbeschuss. Es werden hier nur positive Ionenspektren gezeigt, da durch die Nachionisation von Sekundärneutralteilchen nur positive Ionen erzeugt werden.

Man hat in den Spektren Zugang zu verschiedenen Informationen. Über die MeV/u-Au-Spektren können SIMS- und SNMS-Signale verglichen werden. Allerdings bleibt die Unsicherheit für die Bestimmung von α im Bezug auf den Effizienzfaktor c der Nachionisation. Die keV-Messung liefert einen direkten Vergleich zu keV-Beschüssen. Auch hier stehen SIMS- und SNMS-Signale zur Verfügung. Allerdings bleibt auch hier eine große Unbekannte in der Bestimmung von α durch die fehlende Effizienz der Nachionisation. Es ist jedoch möglich, die keV-Messungen als Referenzmessung zu verwenden, um den Effizienzfaktor c herauszurechnen. Hierbei geht die Annahme ein, dass die Effizienz der Nachionisation der Neutralteilchen durch den VUV-Laser für beide Fälle, den keV-Beschuss und den MeV/u-Beschuss, gleich ist. Ausgehend von dieser Aussage kann Gleichung 4.12 mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit unter MeV/u-Beschuss α_{MeV} und jener unter keV-Beschuss α_{keV} nach c umgestellt und gleichgesetzt werden:

$$\frac{\left(\frac{1}{\alpha_{MeV}} - 1\right)}{\left(\frac{1}{\alpha_{keV}} - 1\right)} = \frac{S_{SIMS_{keV}}}{S_{SNMS_{keV}}} \cdot \frac{S_{SNMS_{MeV}}}{S_{SIMS_{MeV}}} =: \Upsilon \quad (4.13)$$

Da diese Gleichung in der Auswertung der Daten verwendet wird, wird das Verhältnis der Signalintensitäten, wie sie in Gleichung 4.13 stehen, als Υ definiert. Sind beide Ionisierungswahrscheinlichkeiten $\alpha \ll 1$, vereinfacht sich Gleichung

4.3 Massenspektrometrie an Strontiumtitanat

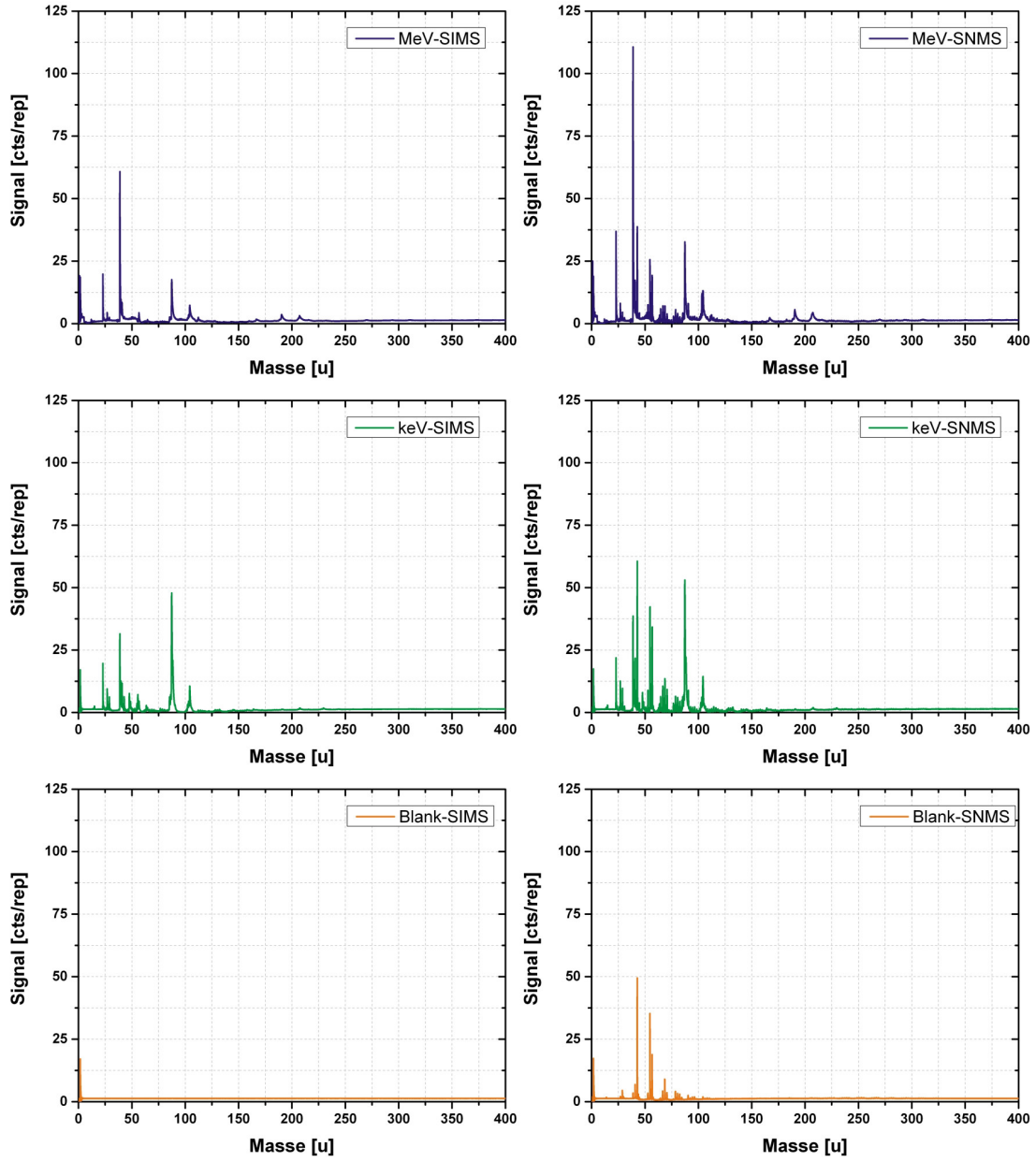


Abbildung 4.21: Spektrensatz für die Bestrahlung von Strontiumtitanat mit ^{197}Au mit 4,8 MeV/u (obere Spektren, blaue Linien), 5 keV Ar^+ (mittlere Spektren, grün) und ohne Ionenbeschuss (untere Spektren, orange). Auf der linken Seite sind SIMS-Spektren zu sehen, rechts SNMS-Spektren mit Laserbeschuss. Es handelt sich um Massenspektren positiver Ionen.

4.13 zu:

$$\frac{\alpha_{\text{MeV}}}{\alpha_{\text{keV}}} \approx \frac{S_{\text{SNMS}_{\text{keV}}}}{S_{\text{SNMS}_{\text{MeV}}}} \cdot \frac{S_{\text{SIMS}_{\text{MeV}}}}{S_{\text{SIMS}_{\text{keV}}}} \quad (4.14)$$

Inwieweit diese Vereinfachung angebracht ist, soll in der Diskussion in Abschnitt

4 Ergebnisse

5.1.3 näher erläutert werden.

Als Alternative zu dieser Näherung kann versucht werden, das Neutralteilchensignal zu sättigen. Das heißt, man versucht zu gewährleisten, dass wirklich alle Neutralteilchen innerhalb eines bestimmten Volumens durch den Laserbeschuss ionisiert werden und der Effizienzfaktor $c = 1$ erreicht wird. Entsprechende Sättigungskurven konnten mit dem verwendeten Versuchsaufbau bislang nicht erreicht werden. Die Laserintensität war dafür nicht ausreichend. Demnach wird für die Abschätzung der Unterschiede in den Ionisierungswahrscheinlichkeiten Gleichung 4.13 verwendet.

Um die Signalintensität zu vergleichen, müssen bestimmte Faktoren berücksichtigt werden. Das Messsignal ist direkt proportional zu dem Strom der Primärionenquelle. Bei der Untersuchung der Pulsstruktur des UNILACs stellte sich aber heraus, dass abhängig von dem Zeitpunkt der Messung innerhalb eines UNILAC-Pulses signifikant unterschiedlich viele Teilchen die Oberfläche treffen. Bedingt durch den zeitlichen Ablauf des Experiments (s. Abschnitt 3.3.1) kann es dazu kommen, dass die SIMS-Signale im Vergleich zu den SNMS-Signalen deutlich kleiner wirken, begründet durch die Anzahl der ankommenden Projektile. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn der Strompuls des UNILACs die erste Millisekunde sehr hoch ist und im späteren Verlauf, also in den letzten zwei Millisekunden, absinkt. Zu Beginn des UNILAC-Pulses wird allerdings das SNMS-Spektrum aufgenommen, während später die SIMS-Spektren folgen.

Abbildung 4.22 veranschaulicht diese Pulsstruktur, hier für die MeV/u-Goldbestrahlung.

Zum Erstellen dieser Kurve wurde das Startsignal zur Spektrenaufnahme manuell innerhalb des Pulses verschoben. Jeder Punkt stellt die Signalintensität des ^{88}Sr -Peaks gemittelt über 100 Wiederholungen einmal des SIMS- und einmal des SNMS-Signals dar. Der Übersicht halber wurden beide Signalintensitäten jeweils durch den Maximalwert geteilt, um ein normiertes Signal darstellen zu können. Zwei Aussagen können daraus abgelesen werden. SIMS- und SNMS-Signal verlaufen relativ synchron zueinander, was man an der annähernd gleichen Geradensteigung der Ausgleichsgeraden ablesen kann. Zu Beginn des Pulses ist der Puls deutlich höher und fällt gegen Ende des Pulses um ungefähr 25 % seines Maximalwertes ab. Dieses Verhalten ist ein Nachteil des UNILACs. Als Konsequenz daraus bestehen zwei Möglichkeiten, die Signale zur Bestimmung von Ionisierungswahr-

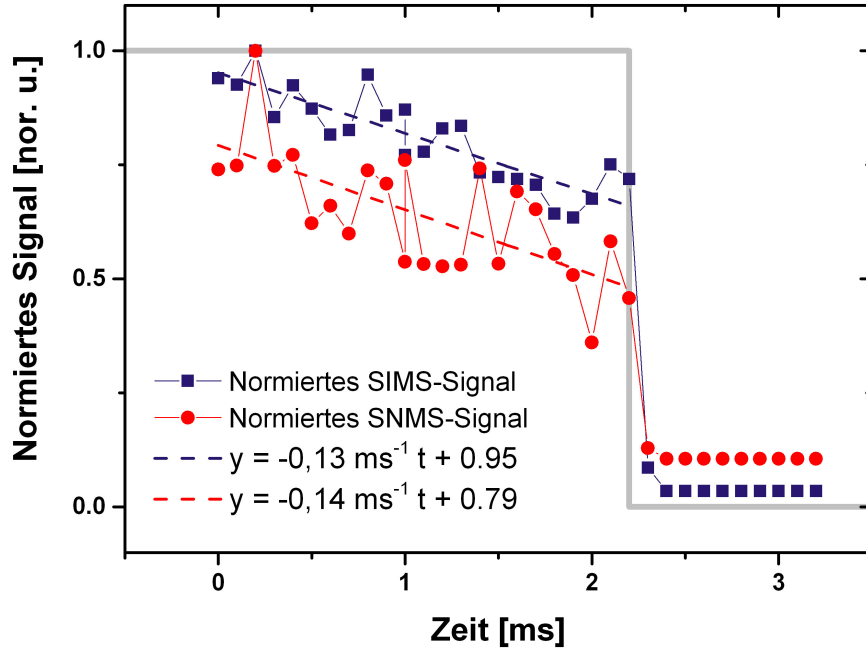


Abbildung 4.22: Normiertes SNMS-Signal (rot) und SIMS-Signal (blau) des Strontiumpeaks einer Strontiumtitanatprobe bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au zur Nachbildung der UNILAC-Pulsstruktur. In Grau dargestellt ist die gewünschte Idealform des Strompulses.

scheinlichkeiten zu nutzen. Zum einen kann man für jeden Schuss des UNILACs die Pulsform mit aufzeichnen und die Signale entsprechend dem Stromwert gewichten. Dies ist sehr aufwendig, wurde bei Messungen zum Teil vorgenommen (s. Publikation [154]), wird aber hier für diese Arbeit nicht verwendet, da für die Bestrahlungen mit Strontiumtitanat nicht immer der UNILAC-Puls mit aufgenommen wurde und eine gute Alternative vorhanden war. Diese Alternative ist die Verzögerung des Laserpulses. Dadurch trennen sich SNMS-Signal und SIMS-Signal zeitlich. Das bedeutet, der SNMS-Peak taucht bei höheren atomaren Massen auf. Hierbei ist gewährleistet, dass innerhalb des Neutralteilchenspektrums immer gleich viele Projektile die Probe getroffen haben.

Abbildung 4.23 zeigt vier positive Strontiumtitanatspektren, ebenfalls mit dem 4,8-MeV/u-Goldstrahl bestrahlt. Variiert wurde hier der Zeitpunkt, zu dem der Laser gefeuert wird. Der zeitliche Abstand variiert von -400 ns im oberen Spektrum über 0 ns, 500 ns bis 700 ns. Dieser zeitliche Abstand kann im Wandern der SNMS-Peaks beobachtet werden. Zum Zeitpunkt -400 ns sind die SNMS-Peaks ungefähr auf derselben Masse bzw. auf demselben Zeitpunkt wie die SIMS-Peaks. Mit einer Zeitverzögerung von -400 ns schießt der Laser jedoch etwas zu früh.

4 Ergebnisse

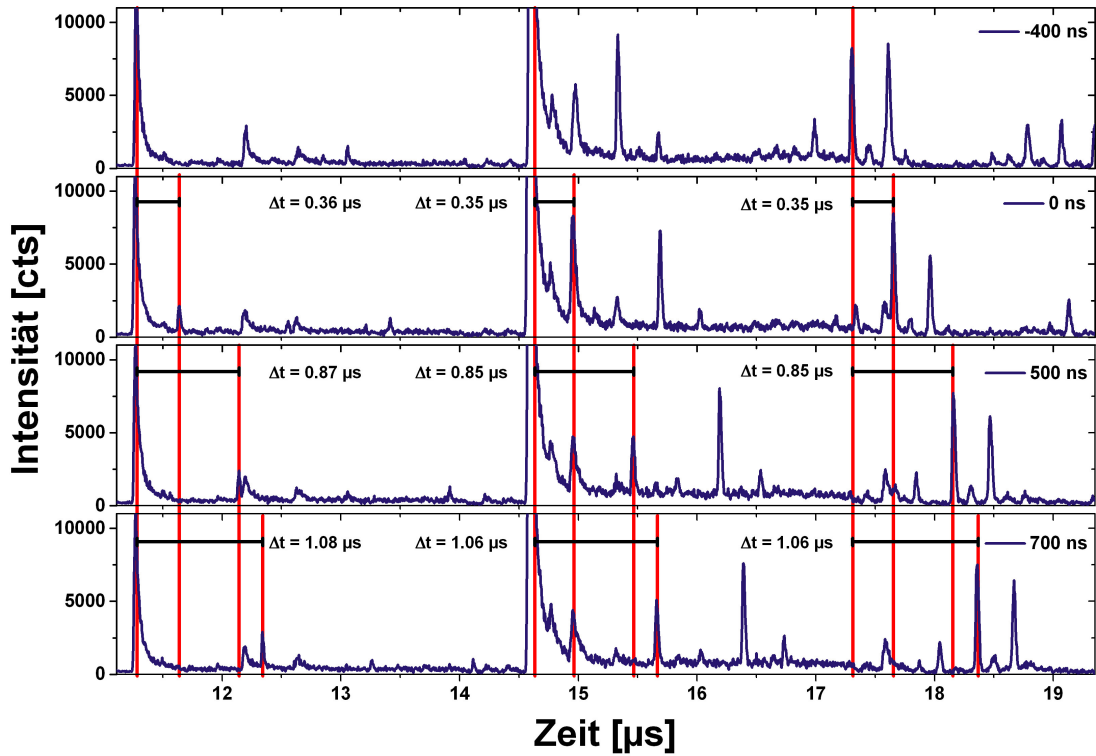


Abbildung 4.23: Vier Neutralteilchenspektren von Strontiumtitanat unter MeV/u-Au-Beschuss mit variiert zeitlicher Verzögerung des Laserbeschusses. Im oberen Spektrum ist die Laserverzögerung auf -400 ns eingestellt, gefolgt von 0 ns, 500 ns und 700 ns. Bei -400 ns liegen die SNMS- und SIMS-Peaks übereinander. Durch Verschiebung des Beschusszeitpunktes des Lasers wandert das SNMS-Signal hin zu späteren Zeitpunkten, und zwar abhängig davon, welche zeitliche Verzögerung eingestellt wird.

Nicht alle zerstäubten Neutralteilchen sind zu diesem Zeitpunkt im Volumen des Lasers über der Oberfläche angekommen. 400 ns weiter, zur Zeitverzögerung von 0 ns, verschiebt man die SNMS-Peaks bezüglich ihrer SIMS-Peaks um 350 ns. Dadurch ionisiert man Neutralteilchen mit einer gewissen Verzögerung nach. Sie kommen später an, der Neutralteilchenpeak ist jedoch, sofern er nicht erneut mit einem SIMS-Peak zusammenfällt, leichter zuzuordnen und auszumessen. Mit dieser Methode kann nebenbei der korrekte Zeitpunkt für ein Zusammenfallen von SIMS- und SNMS-Peak bestimmt werden. Zudem hat man bereits die gleichen Bedingungen in der Messung, somit kein Problem mehr mit Stromschwankungen innerhalb des MeV/u-Au- oder keV-Pulses. Dadurch wird die Stromschwankung innerhalb des Pulses als Fehlerquelle ausgeschlossen.

Im Folgenden sind aus Spektren, wie sie in Abbildung 4.21 vorgestellt wurden, die Signalhöhen sowohl für den keV- als auch für den MeV/u-Au-Beschuss bestimmt

4.3 Massenspektrometrie an Strontiumtitanat

worden. Dabei wurden unterschiedliche Messungen verwendet, bei denen jeweils der Laser um 350 ns bis 1050 ns verschoben wurde. Die mit dem Drahnnetzdetektor überprüfte Laserleistung war bei den Messungen vergleichbar. Die Verhältnisse S_{SIMS}/S_{SNMS} wurden daher über die verschiedenen Messungen gemittelt. In Tabelle 4.3 werden diese ermittelten Werte präsentiert. Zu jedem Wert gibt es ein entsprechendes Spektrum für keV und MeV im Anhang A.8. Betrachtet man die

Material	Masse [u]	$S_{SIMS,MeV}/S_{SNMS,MeV}$	$S_{SIMS,keV}/S_{SNMS,keV}$	Υ
Ti	48	nicht sichtbar	nur SIMS	-
TiO	64	nicht sichtbar	nur SIMS	-
TiO ₂	80	nicht sichtbar	nicht sichtbar	-
Sr	88	$3,71 \pm 0,45$	$21,16 \pm 9,01$	$5,70 \pm 3,12$
SrO(H)	104(105)	$(1,77 \pm 0,51)$	$1,06 \pm 0,32$	-
Ti ₂ O	112	nicht sichtbar	nicht sichtbar	-
SrO ₂	120	nicht sichtbar	nicht sichtbar	-
SrTiO ₂	168	nur SIMS	nicht sichtbar	-
SrTiO ₃	184	nur SIMS	nicht sichtbar	-
Sr ₂ O	192	nur SIMS	nicht sichtbar	-
Sr ₂ O ₂	208	$1,43 \pm 0,32$	nur SIMS	-

Tabelle 4.3: Tabellierte Werte für die Signalverhältnisse der Peaks von Strontiumtitanat unter 5-keV-Ar- und 4,8-MeV/u-¹⁹⁷Au-Beschuss.

vorliegenden Werte, fallen folgenden Dinge auf:

Alle Teilchen, die als Element oder als Oxid dem Titan zugeordnet werden (Ti, TiO, TiO₂), sind im MeV-Spektrum nicht auszumachen. Neutralteilchenpeaks in diesem Bereich sind auf organische Verunreinigungen (Fragmente wie CH₄O, C₄O, C₅H₄ haben ebenfalls die Masse 64 u) zurückzuführen. Des Weiteren sind im keV-Spektrum Fragmente mit Massen größer als 104 u nicht mehr gut auszumachen. Daher können hier keine genauen Aussagen über Vergleiche getroffen werden. Bei hohen Massen ist die Signalintensität massiv verringert. Eindeutig zuzuordnen ist nur der Peak bei Masse 208 für Sr₂O₂.

Im Gegensatz zu der MeV/u-Goldbestrahlungen zeigt die keV-Argonbestrahlung ein eindeutiges Titansignal für Ti und TiO. Allerdings ist hierbei kein Neutralteilchensignal detektiert worden. Ein Vergleich für die Ionisierungswahrscheinlichkeiten kann also nur für Strontium getroffen werden. Für den MeV/u-Beschuss ist ein Neutralteilchen- und ein Ionenpeak erkennbar, wenngleich für die keV-Bestrahlung der Sr-Neutralteilchenpeak sehr klein ist. Dies drückt sich auch in

4 Ergebnisse

dem Wert für Υ aus.

Um Masse 104 finden sich in beiden Spektren Peaks mit ähnlichen Signalintensitäten. Allerdings ist der in diesem Bereich dominierende Peak im Fall der MeV/u-Bestrahlung zu einer höheren Masse verschoben. Es ist daher anzunehmen, dass unter MeV/u-Beschuss nicht SrO, sondern SrOH emittiert wird. Der Wert wurde daher in der Tabelle in Klammern gesetzt und es wurde darauf verzichtet, ein Υ anzugeben.

In Abschnitt 4.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass bei der Bestrahlung von Strontiumtitanat mit 4,8-MeV/u-Kalzium keine Spurbildung zu beobachten war. Die Untersuchung der Zerstäubung unter Kalziumbestrahlung zeigt, dass auch keine signifikante Strontiumtitanatpartikelemission beobachtet werden kann. Hierzu wird auf die Abbildungen 4.24 und 4.25 verwiesen. Abbildung 4.24 zeigt einen Spektrensatz des Massenbereichs 35 u bis 60 u. Hier kann anhand des Kaliumpeaks (atomare Massen 39 u und 41 u) beobachtet werden, dass unter MeV/u-Ca-Beschuss das Kalium sowohl als Ion (s. MeV-SIMS-Signal) als auch als Neutralteilchen (violetter Pfeil im MeV-SNMS-Signal) emittiert wird. Die Separation der Peaks erfolgt erneut über die Verschiebung des Laserpulses, in diesem Fall um 100 ns. Im Gegensatz dazu finden sich im keV-Spektrum keine Kaliumneutralteilchenpeaks. Anhand eines in der Abbildung mit einem roten Pfeil gekennzeichneten Peaks einer anderen Verunreinigung bei atomarer Masse 52 u (dies könnte ein C₃O-Rest einer Kohlenwasserstoffverunreinigung sein) kann für das keV-SNMS-Signal eindeutig gezeigt werden, dass der Laser im keV-Neutralteilchenspektrum ebenfalls geschossen hat. Zudem zeigt sich das bereits beschriebene Verhalten, dass durch die Pulsstruktur des UNILACs im Neutralteilchenspektrum ein anderer Teilchenstrom auf die Probe trifft als im Ionenspektrum. Bei gleichem Strom sollten die SIMS-Peaksignalhöhen im Ionen- und Neutralteilchenspektrum übereinstimmen. Für die beiden keV-Spektren stimmt diese Aussage nahezu. Der Kaliumpeak hat in beiden Spektren eine Signalthöhe von ungefähr 5 cts/rep. Im MeV-Spektrum sieht man eine wesentlich größere Schwankung. Hier ist zu Pulsbeginn (bei der Aufnahme des SNMS-Signals) der Kalium-SIMS-Peak etwa 4,5 cts/rep hoch, während im späteren Pulsverlauf (bei der Aufnahme des SIMS-Signals) der Peak eine Peakhöhe von 6,5 cts/rep aufweist. Man müsste demnach den Wert für das SNMS-Signal um den Faktor 1,4 erhöhen, um dieses mit dem SIMS-Signal aus dem Ionenspektrum zu vergleichen.

4.3 Massenspektrometrie an Strontiumtitanat

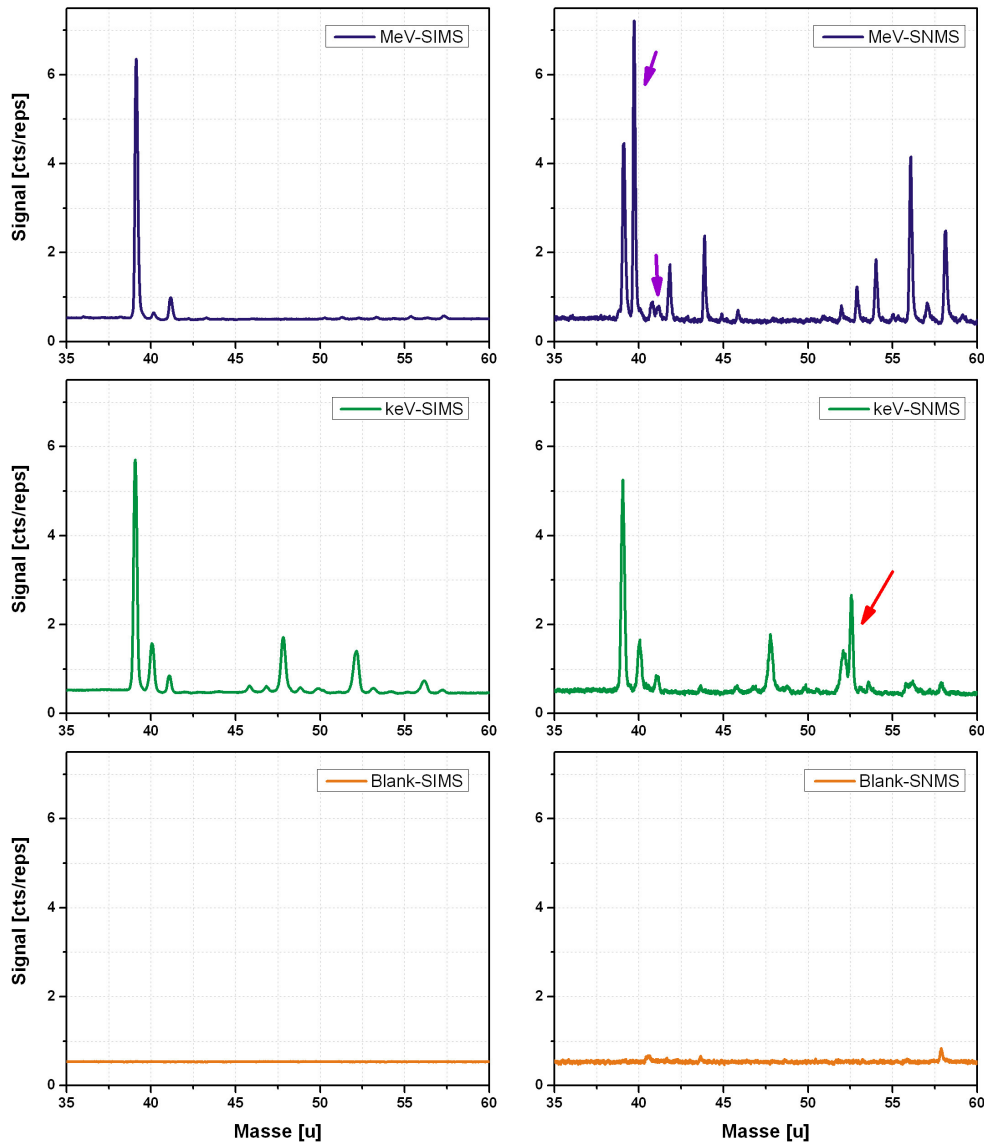


Abbildung 4.24: Spektrensatz für die Bestrahlung von Strontiumtitanat mit $4,8 \text{ MeV/u } ^{48}\text{Ca}$. Gezeigt wird der Ausschnitt der Massen 35 u bis 60 u. Im MeV-Neutralteilchenspektrum sind zwei violette Pfeile eingezeichnet. Diese markieren die Neutralteilchenpeaks des Kaliums. Der Laser ist für alle SNMS-Signale um 100 ns verschoben, daher sind die Peaks auf der Massenskala versetzt. Unter keV-Beschuss sind an dieser Stelle keine Neutralteilchen erkennbar. Bei atomarer Masse 53 u ist im keV-Spektrum allerdings ein mit einem roten Pfeil markiertes SNMS-Signal auszumachen, sodass deutlich ist, dass der Laser geschossen hat.

Zudem muss immer darauf geachtet werden, dass die Basislinie zwischen dem SNMS-Signal und dem SIMS-Signal unterschiedlich sein kann. Das SIMS-Signal ist durch die Möglichkeit, mehr Spektren zu summieren, deutlich weniger verrauscht. Dadurch sind Schwankungen in der Basislinie, die durch ein Rauschen

4 Ergebnisse

des Signals zustande kommt, im SIMS-Signal deutlich geringer.

Um die atomare Masse 48 u zeigt sich im keV-Spektrum ein Titan-Ionen-Isotopenmuster. Dieses findet sich, zumindest bei der gewählten Darstellung, nicht im MeV-Signal. Selbst bei einer hier nicht dargestellten Vergrößerung konnte bei Masse 48 u kein Titansignal im MeV/u-Ca-Spektrum ausgemacht werden. Mit Abbildung 4.24 wurde somit die Funktion der Aufnahme der Spektren veranschaulicht.

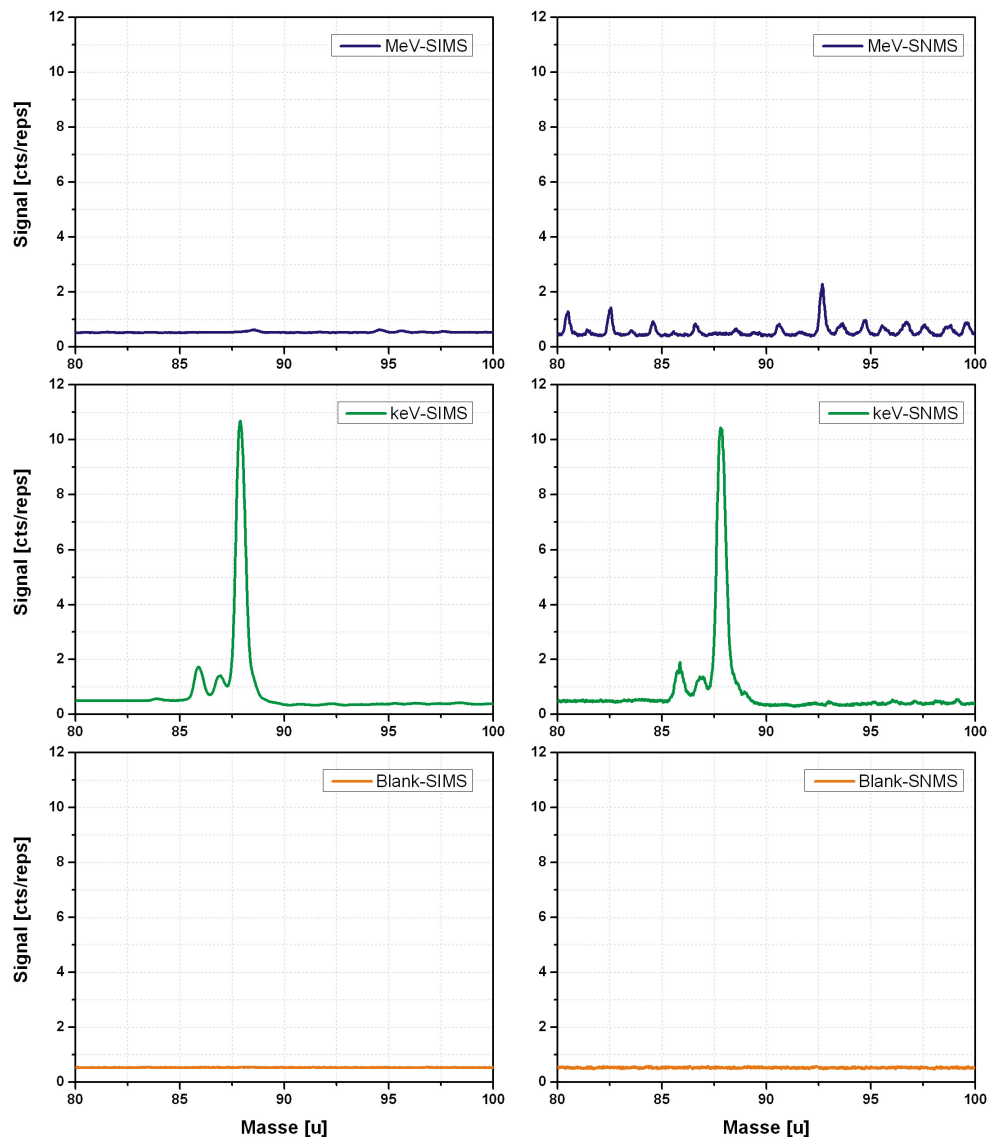


Abbildung 4.25: Spektrensatz für die Bestrahlung von Strontiumtitanat mit 4,8 MeV/u ^{48}Ca . Gezeigt wird der Ausschnitt der atomaren Massen 80 u bis 100 u. In den keV-Spektren ist der Strontiumpeak deutlich erkennbar. Dieser findet sich nicht im MeV/u-Spektrum.

4.3 Massenspektrometrie an Strontiumtitanat

Abbildung 4.25 zeigt den Strontiumpeak. Er war bei den 4,8-MeV/u-Au-Spektren einer der dominanten Peaks (s. Abbildungen 4.17 und 4.21). Bei der Kalziumbestrahlung kann er im MeV/u nicht beobachtet werden, weder als Ionen- noch als Neutralteilchensignal. Im MeV-Spektrum sind einige Peaks vorhanden, die aber auf organische Verunreinigungen zurückzuführen sind. In der Anlage wurden im Rahmen der vorgestellten Messungen unter Bestrahlung mit 4,8 MeV/u Ca auch organische Proben untersucht. Zudem wurden die Probe mit einem Kupferklebeband und einer Blende fixiert. Die Verunreinigungen können durch Kleberreste erklärt werden. Vergrößert man die Massenskala im MeV/u-Bereich auf den Signalbereich von 0,4 cts/rep bis 0,7 cts/rep, kann im SIMS ein Peak von ungefähr 0,1 cts/rep bei der atomaren Masse 88,6 u ausgemacht werden. Dieser hat aber eine höhere Masse als die erwarteten 88 u des Sr-Peaks und weist zudem eine von einem ganzzahligen Wert deutlich abweichende Masse auf. Eine vermutete falsche Kalibrierung kann, bedingt durch mehrmalige Prüfung anhand von keV-Peaks und der charakteristischen Peaks des Natriums und Kaliums unter keV- und MeV/u-Beschuss, ausgeschlossen werden. Die Ionen von Masse 88,6 u sind vermutlich auf Kohlenwasserstoffverunreinigungen zurückzuführen. Diese organischen Moleküle weisen unter MeV/u-Ca-Beschuss deutlich höhere Zerstäubungsausbeuten auf.

Bei höheren Massen, dargestellt in Abbildung 4.26, findet sich im MeV/u-Spektrum erneut ein Signal bei der atomaren Masse 105 u. Der Peak kann SrOH zugeordnet werden. Dieser Peak kann unter anderem auch in den Spektren in Abbildung 4.18 bei der 4,8 MeV/u-Goldbestrahlung ausgemacht werden. Die Signalthöhe im MeV-Ca-SIMS beträgt 0,2 cts/rep. Im MeV/u-SNMS gibt es allerdings Masseninterferenzen mit Fragmenten von Kohlenwasserstoffverbindungen. Auch im Restgasspektrum („Blank-SNMS“) kann ein Teil dieser organischen Reste nachgewiesen werden.

4 Ergebnisse

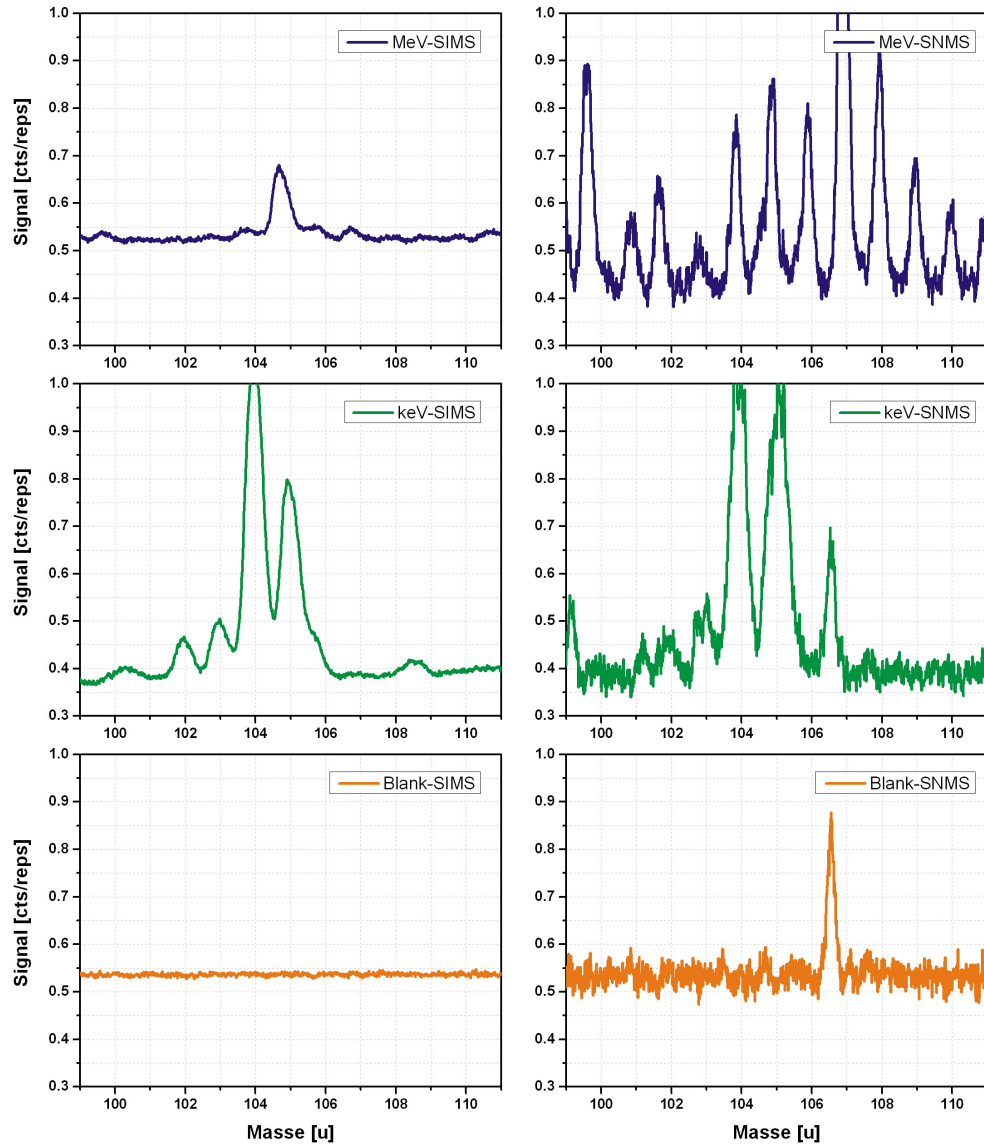


Abbildung 4.26: Spektrensatz für die Bestrahlung von Strontiumtitanat mit $4,8 \text{ MeV/u } ^{48}\text{Ca}$. Gezeigt wird der Ausschnitt der atomaren Massen 99 u bis 111 u. In den keV-Spektren sind der Strontiumoxidpeak (bei 104 u) und der SrOH-Peak (bei 105 u) deutlich erkennbar. Im MeV/u-Spektrum kann nur ein SrOH-Peak beobachtet werden.

4.4 Das Vergleichssystem Titandioxid

4.4.1 Spuren in Titandioxid

Um die bereits erwähnten Ergebnisse besser einzuordnen und zu schauen, ob man Beobachtungen auf andere Systeme übertragen kann, wurde Titandioxid als Vergleichsmaterial ebenfalls untersucht. Titandioxid zeigt, genau wie Strontiumtitanat, eine Hügelbildung [54], die durch Einstellen des Winkels zur Erzeugung von Hügelketten genutzt werden kann [21]. Anders als bei Strontiumtitanat konnte bei Titandioxid keine Grabenbildung vor den Hügelketten beobachtet werden.

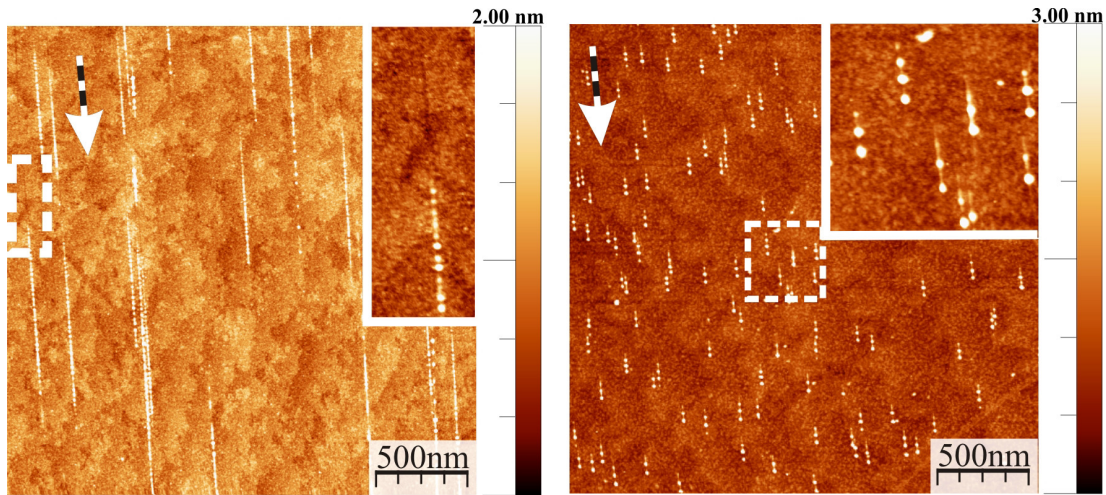


Abbildung 4.27: Vergleich der Spuren von Strontiumtitanat (links) und Titandioxid (rechts). In beiden Fällen wurden die Proben mit 4,8 MeV/u Xenon bestrahlt. Gezeigt werden Rasterkraftmikroskopbilder der entsprechenden Oberflächen. In beiden Fällen wurde dieselbe Spitze verwendet ($f_{Resonanz} \approx 180$ kHz) und eine ähnliche Frequenzverschiebung ($\Delta f = -22$ Hz (links) und $\Delta f = -23$ Hz (rechts)). Das Bremsvermögen in beiden Materialien ist ähnlich (links: ≈ 29 keV/nm, rechts: ≈ 28 keV/nm).

Abbildung 4.27 zeigt Rasterkraftmikroskopiebilder der Oberflächen nach der Bestrahlung und belegt die beschriebene Beobachtung. Zum Vergleich wurden ebenfalls Modellierungen mit dem Zweitemperaturmodell in Analogie zu Abschnitt 4.2 durchgeführt. Dabei sind die Parameterdokumente für Titandioxid angepasst worden. Sie finden sich ebenfalls im Anhang und wurden bereits im Abschnitt 4.2 angesprochen. Neben den dort erwähnten Parametern benötigt man die entsprechende Schmelz- und Siedetemperatur von Titandioxid. Hierbei wurden die aus der Literatur [145] entnommenen Werte 2168 K für die Schmelz- und 3225 K für die Siedetemperatur verwendet. Die Berechnungen legen den Schluss nahe, dass

4 Ergebnisse

ein Graben, sofern dieser mit einem Sublimations-/Verdampfungsprozess assoziiert ist, vorhanden sein sollte. Eine Rechnung für einen Xenoneinschlag unter $1,5^\circ$ ergibt eine maximale Grabenlänge von 187 nm und eine maximale Grabenbreite von 5 nm. Nimmt man wie in Abschnitt 4.2.2 die Strecke vom Einschlagspunkt bis zum linken Rand der Isotherme, so ergibt sich eine Abschätzung von 103 nm. Abbildung 4.28 zeigt die Temperatur des simulierten Gittersystems zum Zeitpunkt 150 fs nach dem Einschlag. Dieselbe Abschätzung kann für eine 4,8-MeV/u-

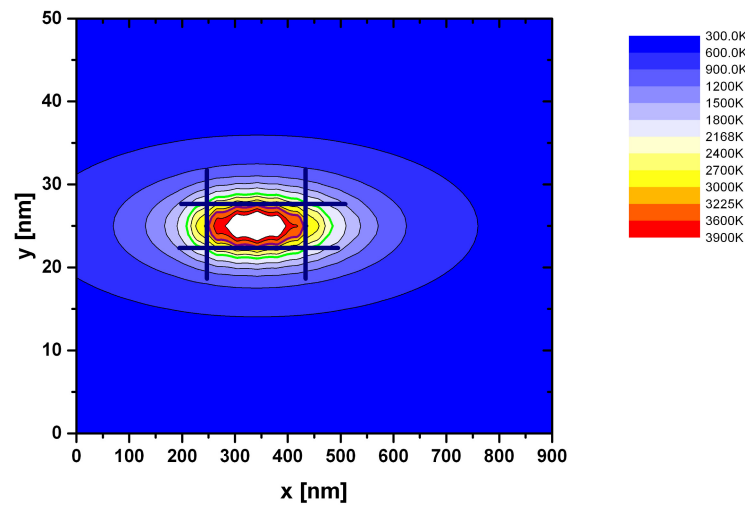


Abbildung 4.28: Simulierte Gittertemperatur der Titandioxidoberfläche 150 fs nach dem simulierten Xenonioneneinschlag. Die violette Isotherme entspricht der Siedetemperatur von 3225 K. Die blauen Linien im Bild sind die Begrenzungen zur Bestimmung der maximalen Größe der Grabenlänge und -breite.

Goldbestrahlung, ebenfalls unter $1,5^\circ$, durchgeführt werden. Hierbei kommt man auf eine Grabenbreite von 7 nm und eine maximale Länge von 250 nm bzw. bei Berücksichtigung der experimentellen Befunde, dass man die Gräben vor den Hügelketten und damit vor dem vermeintlichen Ionenaufschlagspunkt sieht, auf eine Abschätzung von 132 nm. Eine mit 4,8 MeV/u Gold bestrahlte Titandioxidoberfläche zeigte in einer Lufrasterkraftmikroskopiemessung keine Gräben vor dem Ioneneinschlag, sondern in der Mitte der Ionenspur. Abbildung 4.29 zeigt die entsprechende Rasterkraftmikroskopieaufnahme. Die Auswertung der Maße der Gräben liefert eine Tiefe von $1,2 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$, eine Länge von $117 \text{ nm} \pm 55 \text{ nm}$ und einer Breite von $13 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. Die Gräben ähneln jenen in Strontiumtitanat von Abbildung 4.8 e.

4.4 Das Vergleichssystem Titandioxid

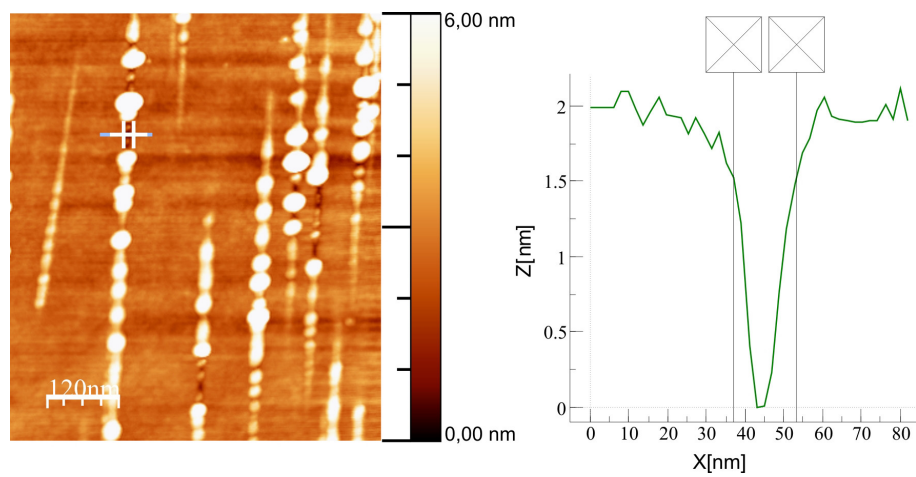


Abbildung 4.29: Rasterkraftmikroskopiebild einer unter $1,5^\circ$ mit $4,8 \text{ MeV/u}$ Au bestrahlten Titandioxidoberfläche. Die Aufnahme wurde mit einer Resonanzfrequenz von 267 kHz und einer Amplitude von $1,37 \text{ V}$ (freie Amplitude 2 V) aufgenommen. Im Bild markiert eine Linie den Bereich des rechts gezeigten Tiefenprofils. In der Mitte der Spur zeigt sich ein Graben mit einer Tiefe von $1,2 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ und einer Länge von $117 \text{ nm} \pm 55 \text{ nm}$ und einer Breite von $13 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.

4.4.2 Massenspektrometrie an Titandioxid

Neben den Rasterkraftmikroskopiebildern wurden von der Titandioxidoberflächen genau wie von Strontiumtitanat Massenspektren aufgenommen. Im Anhang A.9 wird der komplette Spektrensatz von den atomaren Massen 0 u bis 100 u sowie ein Spektrensatz von den atomaren Massen 75 u bis 84 u, also um den Massenbereich von Titandioxid herum, für eine Bestrahlung mit 4,8 MeV/u Ca dargestellt. Am kompletten Spektrensatz erkennt man, dass der Kaliumpeak im MeV/u-Spektrum dominiert, während im keV-Spektrum vor allem der Titanpeak (um die atomare Masse 48 u) und der Titanoxidpeak (um die atomare Masse 64 u) dominieren. In Abbildung 4.30 wird der Massenbereich von den Massen 43 u bis 70 u genauer betrachtet, also jener mit den atomaren Massen für Titan und Titanoxid.

Die Bestrahlung von Titandioxid mit 4,8 MeV/u Ca zeigt verglichen mit der keV-Bestrahlung ein sehr kleines Titansignal. In der gewählten Auftragung ist das Titansignal im keV-Spektrum rund 400-mal höher als jenes im MeV-Spektrum. Dort ist der Titanpeak nur am Hauptisotop bei der atomaren Masse 48 u zu erkennen, wobei durch die Verunreinigungen nicht auszuschließen ist, dass es sich bei diesem Peak um eine Verunreinigung handelt. Man kann kein klares Isotopenmuster wie beim keV-Spektrum ausmachen.

Der Laser zeigt im MeV- und keV-SNMS keinen prägnanten Einfluss auf den Titan- oder Titanoxidpeak. In diesem Fall war der Laser nicht verschoben. Damit liegt das Neutralteilchensignal direkt auf den Peaks des Ionensignals. An einem nicht näher untersuchten Peak um die atomare Masse 16 u herum (s. Anhang Abbildung A.26) kann allerdings gezeigt werden, dass der Laser im MeV-SNMS geschossen hat. Auch organische Verunreinigungen zeigen einen Einfluss im MeV-SNMS. Dies wird gerade beim Vergleich der MeV/u-SIMS- und SNMS-Signale sichtbar. Bei der atomaren Masse 64 u sieht man im MeV-SIMS einen kleinen Peak, der umgeben ist von Massensignalen, die einer fragmentierten organischen Verunreinigung zugeordnet werden können. Erkennbar wird dies im SNMS. Dort vervierfacht sich das Signal bei der atomaren Masse 65 u und verdoppelt sich das Signal bei der atomaren Masse 63 u. Der Peak bei der dem Titanoxid zugeordneten Masse 64 u dagegen bleibt vom Laser unbeeinflusst. Es gibt kein signifikantes Anzeichen für ein Neutralteilchensignal. Allerdings sind die Signalintensitäten sehr klein. Eine bessere Aussage hätte durch eine Verschie-

4.4 Das Vergleichssystem Titandioxid

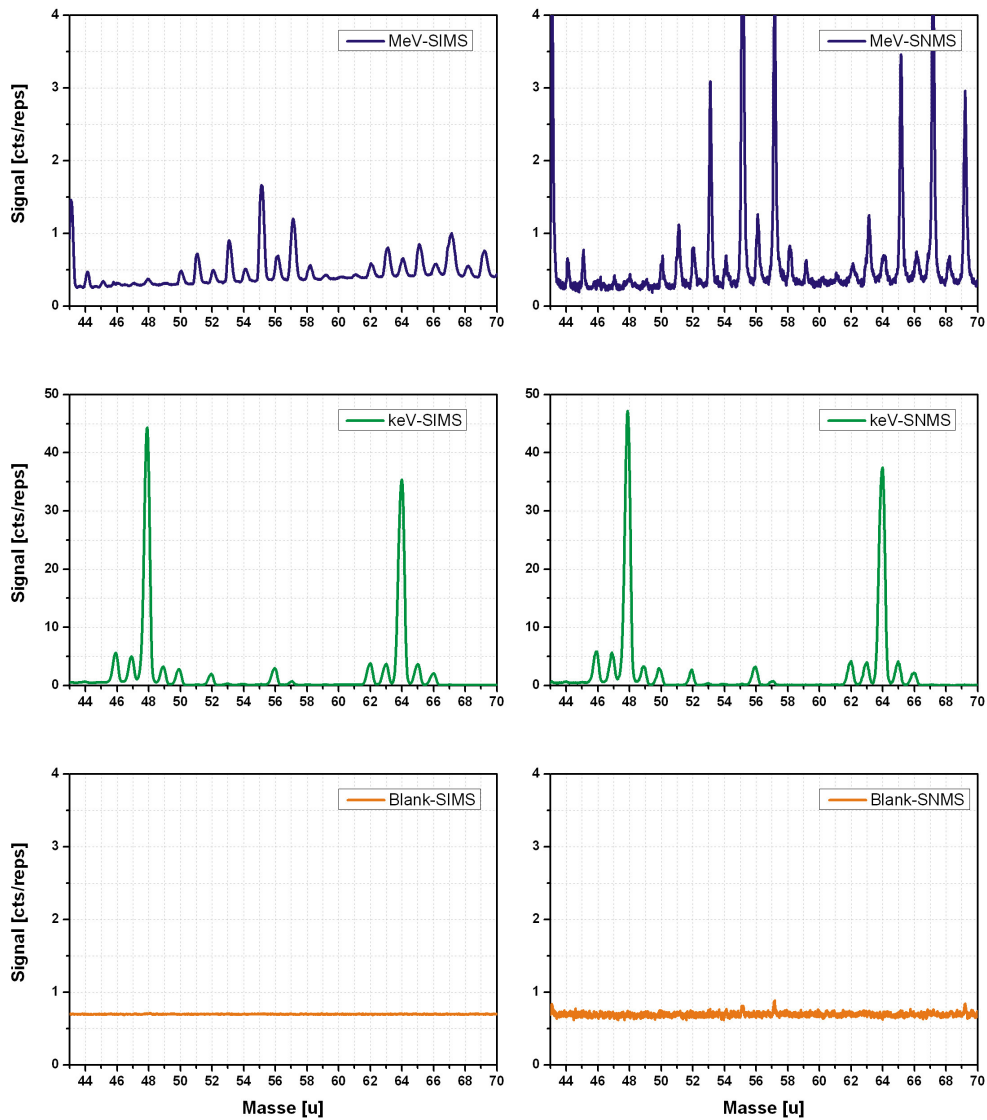


Abbildung 4.30: Positiver Spektrensatz von Titandioxid, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Ca und 5 keV Argon. Gezeigt ist der Massenbereich von 43 u bis 70 u. Um die atomare Masse 48 u finden sich im keV-Spektrum die Peaks von Titan, um die atomare Masse 64 u jene von Titanoxid.

4 Ergebnisse

bung der Laserpeaks getroffen werden können. Dies ist aber bei der vorliegenden Messung nicht durchgeführt worden. Auf eine Analyse, wie in Tabelle 4.3 bei Strontiumtitanat, wurde daher an dieser Stelle verzichtet. Festzuhalten ist, dass im Ca-MeV-Spektrum kein klares Ionensignal für das Probensystem Titandioxid vorhanden ist. Ein im Anhang gezeigter möglicher Titandioxidpeak lässt, bedingt durch eine Masseninterferenz mit der organischen Verunreinigung, keine zuverlässige und eindeutige Auswertung zu.

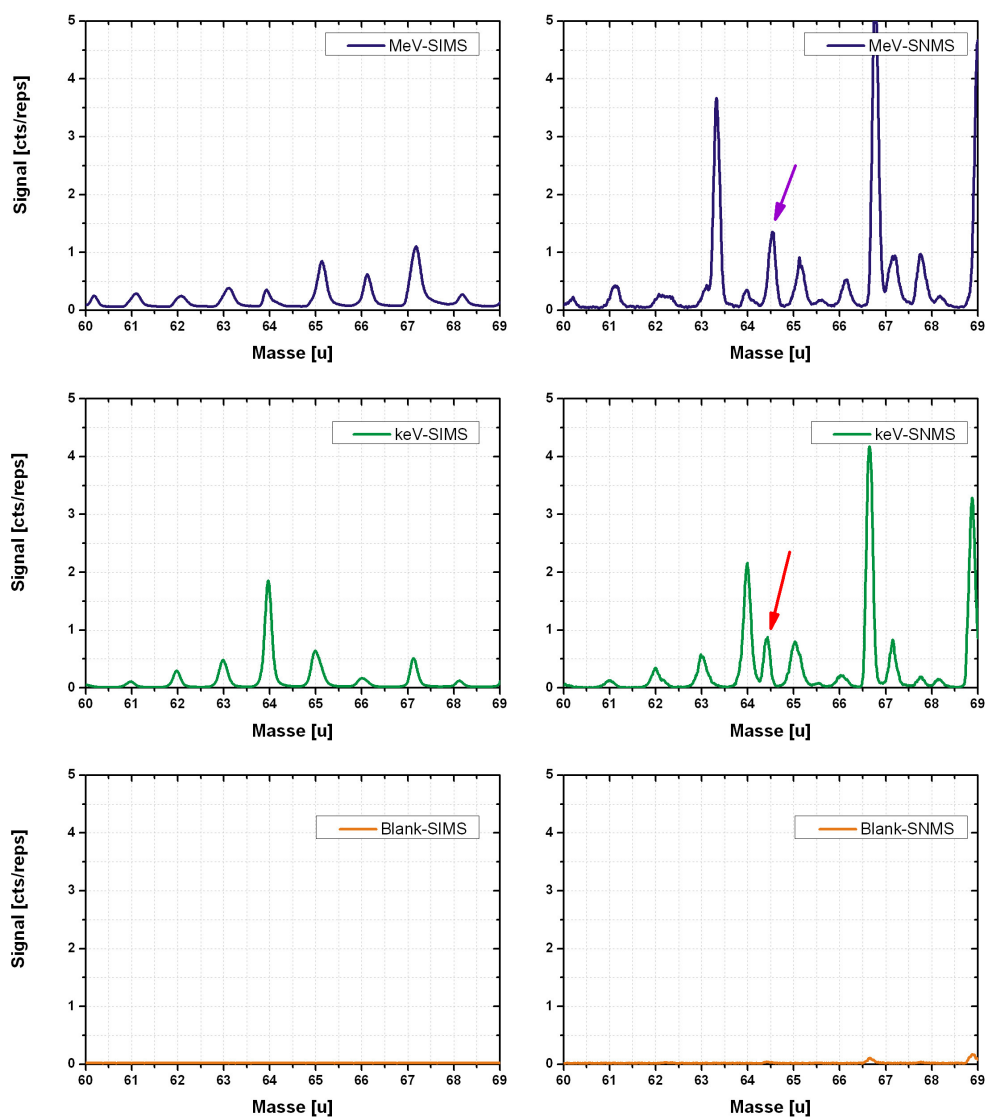


Abbildung 4.31: Positiver Spektrensatz von Titandioxid, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au und 5 keV Argon. Gezeigt ist der Massenbereich von 60 u bis 69 u. Um die Masse 64 u finden sich die möglichen Peaks von Titanoxid. Der violette und rote Pfeil zeigen auf um 100 ns verschobene SNMS-Peaks.

4.4 Das Vergleichssystem Titandioxid

In Abbildung 4.31 wird ein Teil des positiven Spektrensatzes von Titandioxid, bestrahlt mit einem MeV/u-Goldstrahl, gezeigt. Hier steht der Titanoxidpeak im Fokus, da dieser einen signifikanten Neutralteilchenpeak zeigt. Dieser ist in der genannten Abbildung für die MeV-Bestrahlung mit einem violetten Pfeil und für die keV-Bestrahlung mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. Der Laser ist in dieser Messung um 100 ns verschoben gewesen, daher sind Ionen- und Neutralteilchensignal getrennt voneinander. Im übrigen Teil des Spektrums kann für den MeV/u-Gold-Beschuss ebenfalls kein eindeutiges Signal für eine Zerstäubung gefunden werden.

4.5 Anwendungsmöglichkeiten

Neben den grundlegenden Untersuchungen der Spurbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit auch verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von Bestrahlungsexperimenten untersucht. So wurden durch Ionenspuren veränderte Titandioxidoberflächen als Trägermaterial für Stammzellen verwendet, um eine gezielte Differenzierung der Zellen zu ermöglichen (s. Abschnitt 4.5.1). Im Rahmen eines DAAD-Projektes¹ wurden ioneninduzierte Veränderungen in Graphen-Titandioxid-Nanoverbindungen untersucht. Mit Hilfe der Ionenstrahlung konnten Veränderungen der optischen und elektronischen Eigenschaften des Materials nachgewiesen werden (s. Abschnitt 4.5.2). Zudem wurden mit dem im Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Versuchsaufbau neben den in Abschnitt 4.3 erwähnten Ergebnissen auch diverse andere Systeme untersucht, wie organischen Moleküle und Metalloberflächen (s. Abschnitt 4.5.3).

4.5.1 Spurbildung zur Differenzierung von Stammzellen

Ein Projekt zur Anwendung von Spuren in Isolatoroberflächen befasste sich mit Zellwachstum auf Titandioxidoberflächen. Die entstandenen Ergebnisse wurden in [22] veröffentlicht. Der Inhalt dieses Abschnitts ist aus der genannten Veröffentlichung entnommen.

In dem Projekt wurden Titandioxidoberflächen am Teilchenbeschleuniger in Frankreich mit 0,7-MeV/u-Xe-Ionen unter verschiedenen flachen Winkeln ($0,5^\circ$ und 3°) — zur Variation von Kettenlängen — und mit unterschiedlichen Fluenzen ($6 \cdot 10^9$ Ionen/cm² - $19 \cdot 10^9$ Ionen/cm²) — zur Variation von Dichten von Hügelketten — bestrahlt. Nach dem Beschuss erfolgte an der Universität in Duisburg die Analyse dieser Titandioxidoberflächen mit dem Lufrasterkraftmikroskop (s. Abschnitt 3.2.1). Erkennbar waren Hügelketten mit Kettenlängen von ≈ 850 nm (bei $\approx 0,5^\circ$) und ≈ 150 nm (bei $\approx 3^\circ$). Anschließend brachten Biologen der Universität in Oxford auf diese Proben sowie, als Kontroll-experiment, auf unbestrahlte saubere Titandioxidoberflächen menschliche mesenchymale Stammzellen (*mesenchymal stem cells*, kurz MSC) auf. Diese Zellen sind Bestandteil des menschlichen Knochenmarks und haben die Möglichkeit, sich in Knochen-, Knorpel-, Fett-, Sehnen-, Muskel- und Knochenmarkzel-

¹ Projektnummer: PAC-SPS-TM-DAAD-07110713-641.

len zu differenzieren [155]. Damit die Zellen wachsen, brauchen sie eine Nährflüssigkeit. Hierfür wurde das Serum MesenPRO RSTM verwendet, das dafür bekannt ist, keine Differenzierungsfaktoren zu beinhalten. Es folgte die Untersuchung verschiedener Faktoren der Zellen. Zum einen kontrollierten die Biologen das Überleben der Zellen, die sogenannte Zellviabilität, auf den Substraten. Dazu wurde ein „*AlamarBlue® Cell Viability Assay Protocol*“ durchgeführt. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen der Intensität des Farbstoffs Resazurin (Synonym: *Alamarblau*) und der Zellkonzentration hergestellt. Abhängig von der Konzentration lebender Zellen in der Flüssigkeit wird der Farbstoff in einer Redoxreaktion umgesetzt. Über die Intensität des Fluoreszenzsignals des Farbstoffs, der nichts anderes als ein Indikator für den pH-Wert ist, kann dann ein Rückschluss auf die Anzahl lebender Zellen in der Flüssigkeit gezogen werden. Dabei wurde festgestellt, dass nach zwei Tagen auf den bestrahlten Proben mehr Zellen überlebten als auf den unbestrahlten Proben (s. Abbildung 4.32).

Als weiterer Faktor wurde nach 7 Tagen der Gehalt von alkalischer Phosphatase (s. Abbildung 4.33 b), einem Enzym, das typisch für die Differenzierung hin zu Knochenzellen ist [156], mittels Fluoreszenz des Indikators 4MU bestimmt. Nach 21 Tagen wurden die Zellen eingefärbt, um bestimmte faserbildende Proteinketten nachzuweisen. Man unterscheidet zwischen Kollagen Typ I und Typ II, wobei Typ I in Knochen und Sehnen vorkommt und Typ II typisch für Knorpelzellen ist [157]. Dabei leuchtet der Farbstoff, der an das Kollagen Typ I andockt, grün im Fluoreszenzmikroskop und jener, der an das Kollagen Typ II andockt, rot. Zudem wurden bestimmte Genmarker mit einer RT-PCR quantifiziert. Hierbei vervielfältigt man bestimmte Gensequenzen, um diese in einem weiteren Prozessschritt nachzuwei-

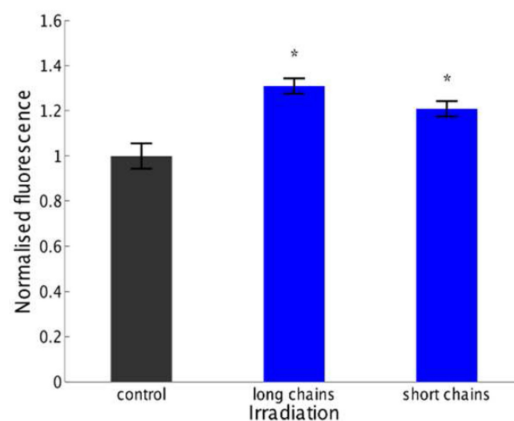


Abbildung 4.32: Fluoreszenzsignal der 2 Tagen alten Zellproben auf unbestrahltem Titandioxid (*control*) und auf bestrahltem Titandioxid mit langen und kurzen Kettenlängen nach dem „*AlamarBlue® Cell Viability Assay Protocol*“ zur Bestimmung der Zellviabilität. Quelle: [22]

4 Ergebnisse

sen. Die zum Nachweis von Knochenzellen typischen Marker sind OCN, OPN und COL1a. Für den Nachweis von Knorpelzellen wurden die Marker COL2A, SOX-9 und AGG, die als Nachweis für Kollagen Typ II dienen, verwendet. Ihre relativen Häufigkeitsverteilungen finden sich in Abbildung 4.33.

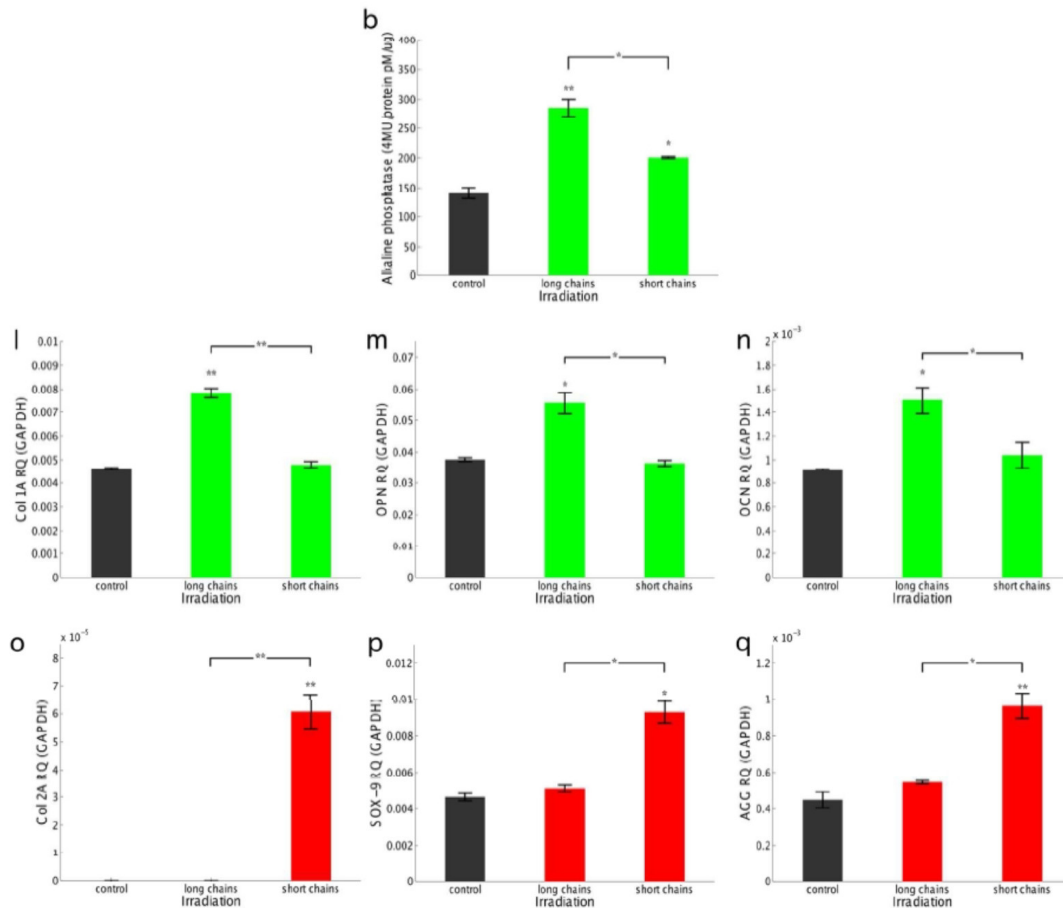


Abbildung 4.33: Werte der Analysen für verschiedene Marker: für b) alkalischer Phosphatase, für l) COL1a, m) OPN und n) OCN sowie o) COL2A, p) SOX-9 und q) AGG. Quelle: [22]

Nach Eintrocknung der Nährflüssigkeit wurden die Proben zudem mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert. Hierbei konnten auf Titandioxidproben mit langen Ketten Knochenknollen (*bone nodules*) gefunden werden, die unter Röntgenspektroskopie erhöhte Kalzium- und Phosphor-Peaks zeigten. Der Phosphorpeak deckt sich mit dem Ergebnis aus der Überprüfung der alkalischen Phosphatase, während der Kalziumpeak sich mit der Differenzierung hin zu Knochen deckt. Bei Proben mit kurzen Ketten ist ein Anstieg von Schwefel im Spek-

trum erkennbar. Dieser kann auf Glykosaminoglykane hindeuten und ist ein Zeichen für Knorpelgewebe.

Insgesamt kann aus der Analyse der Daten festgestellt werden, dass lange Hügelketten auf der Titandioxidoberfläche zu einer bevorzugten Differenzierung der Stammzellen hin zur Knochenzelle führen (*osteogenic differentiation*), während bei kurzen Ketten eine bevorzugte Differenzierung hin zur Knorpelzelle (*chondrogenic differentiation*) beobachtbar ist. Man hat somit einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Oberflächenbeschaffenheit und Stammzellenentwicklung. Ein Zusammenhang zwischen Oberflächenbeschaffenheit und Differenzierung ist bereits aus früheren Untersuchungen bekannt [158, 159]. Mit der hier vorgestellten Methodik, die Oberfläche durch Ionenbestrahlung zu strukturieren, hat man jedoch ein auf große Flächen anwendbares System.

4.5.2 Gezielte Veränderung elektrischer und optischer Eigenschaften

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse und Diskussionen entstammen der Veröffentlichung [160] und sind zum Teil wörtlich aus dem Englischen übersetzt, zum Teil als gekürzter Text zusammengefasst worden.

Untersucht wurden kristalline zweidimensionale Kohlenstoffschichten, das sogenannte Graphen, welches mit Titandioxidnanopartikeln funktionalisiert wurde. Kohlenstoff liegt in der Natur als Graphit vor. Dabei sind die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert und spannen eine Ebene mit hexagonaler Kristallstruktur auf. Eine Stapelung einzelner Ebenen bildet den Graphitkristall. Die Bindungsenergie von 4,3 eV zwischen den drei Partnern ist, verglichen mit der Bindungsenergie von 0,07 eV zwischen den einzelnen Ebenen untereinander, sehr hoch [161]. Mit einer Lösung aus N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) und Ultraschall können die einzelnen Ebenen chemisch voneinander getrennt werden und liegen als Suspension vor. Über eine Zentrifuge werden in einem anschließenden Prozess nicht getrennte schwerere Graphitpartikel und die leichteren schwimmenden Graphenfolien voneinander getrennt. Der obere Teil der Suspension wird mit einer Pipette entfernt. Diese Graphenlösung wird mit Titandioxidnanopartikeln wieder unter Ultraschall versetzt, bis eine einheitliche Graphen-Titandioxid-Lösung entsteht. Diese wird mittels Rotationsbeschichtung (*spin coating*) auf Substrate aufgebracht und eingetrocknet. Anschließend werden diese Proben mit Raman-spektroskopie und Kelvin-Sonden-Mikroskopie (*scanning Kelvin probe microscopy*, kurz SKPM) untersucht.

Die in der Publikation vorgestellten Ergebnisse beinhalten die Daten einzelner Proben, die mit verschiedenen schnellen schweren Ionen (100 MeV Ag, 40 MeV Ni und 70 MeV Si) und unterschiedlichen Fluenzen ($5 \cdot 10^{11}$, $1 \cdot 10^{12}$, $5 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$ und $5 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm²) am GANIL in Frankreich bestrahlt wurden. Nach den Bestrahlungen erfolgte an diesen Proben die Analyse mit den genannten Messtechniken. Bei den Ramanmessungen konnten fluenz- und energieabhängige Veränderungen der Schwingungsmoden des Graphens beobachtet werden (s. Abbildung 4.34).

Aus den Verhältnissen der in Graphen charakteristischen Peaks, denen Schwingungsmoden des Graphen zugeordnet werden [162] und die auf Defekte in Graphen hindeuten können [163], können Rückschlüsse auf Kristallitgrößen [164] und

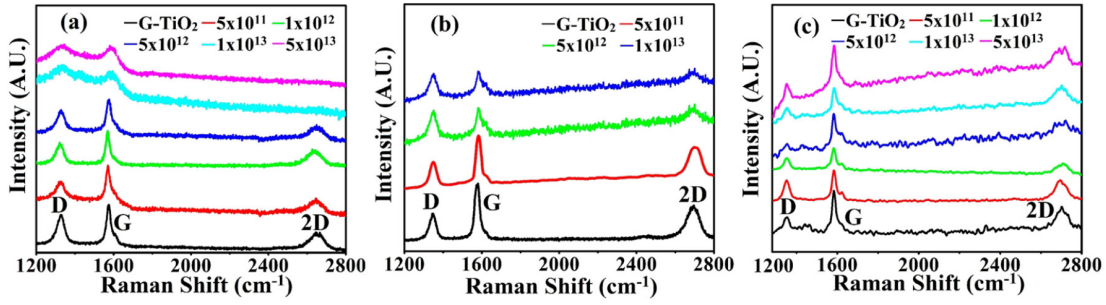


Abbildung 4.34: Ramanspektren der Graphen-Titandioxid-Nanoverbindung, bestrahlt mit a) 100-MeV-Ag-, b) 40-MeV-Ni- und c) 70-MeV-Si-Ionen mit Fluenzvariation. Quelle: [160]

ioneninduzierte Defektkonzentrationen [165] gezogen werden. Die Ionenbestrahlung führt zu einer Verkleinerung der Kristallitgröße bzw. zu einer Erhöhung der Defektkonzentration. Das damit gekoppelte Verhältnis I_D/I_G der D-Mode und G-Mode skaliert proportional mit dem Bremsvermögen der Ionen und exponentiell mit deren Fluenz (s. Abbildung 4.35).

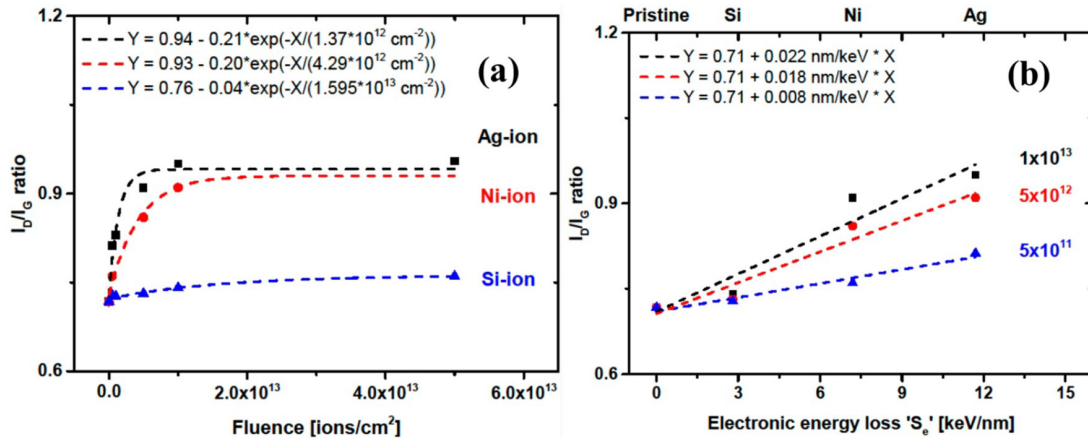


Abbildung 4.35: a) Exponentielle Anpassung des I_D/I_G -Verhältnisses über die Fluenz und b) lineare Anpassung des I_D/I_G -Verhältnisses über das elektronische Bremsvermögen S_e der 100-MeV-Ag-, 40-MeV-Ni- und 70-MeV-Si-Ionen, mit denen die Graphen-Titandioxid-Nanoverbindung bestrahlt wurde. Quelle: [160]

Neben diesen Veränderung der optischen Eigenschaften verändern sich auch die elektrischen Eigenschaften des Materials. Dieses wird durch Messungen der Austrittsarbeit bestätigt. Abbildung 4.36 zeigt einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und der eingestellten Fluenz. Die Austrittsarbeit wurde über Kontaktpotentialdifferenzen zwischen der Probenoberfläche und einer Goldspitze ermittelt. Zur Umrechnung in eine Austrittsarbeit wurde die Austrittsarbeit der Goldspitze als Bezugsgröße mit 5,1 eV angenommen. Dem kann

4 Ergebnisse

die absolute Position der G-Mode gegenübergestellt werden. Diese Mode steht im direkten Zusammenhang mit der Fermienergie im Graphen und ist sensitiv auf ihre Veränderung, etwa durch Dotierung bzw. Ladungsträgerakkumulation im Graphen, und verschiebt sich für kleine Fluenzen zunächst hin zu kleineren Wellenzahlen und steigt dann mit steigender Fluenz wieder zu größeren Wellenzahlen an.

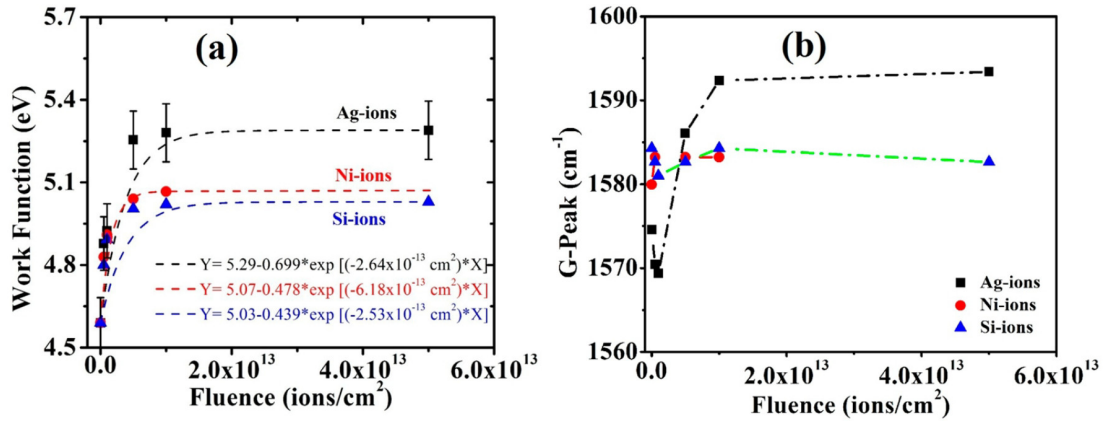


Abbildung 4.36: a) Austrittsarbeit Φ gegen die Fluenz der 100-MeV-Ag-, 40-MeV-Ni- und 70-MeV-Si-Ionenbestrahlung der Graphen-Titandioxid-Nanoverbindung. b) Position des Raman-G-Peaks als Funktion der Fluenz. Quelle: [160]

Da der Verlauf der Austrittsarbeit (s. Abbildung 4.36 a) und der G-Mode (s. Abbildung 4.36 b) für hohe Fluenzen einen ähnlichen exponentiellen Verlauf mit Sättigungsverhalten zeigt, wird als Ursache für die Veränderung im Material der gleiche Prozess angenommen. Aus Beobachtungen der G-Mode wird dieser Prozess mit einer Dotierung des Graphens gleichgesetzt. Diese Dotierung kann durch den Einbau von Atomen der Titandioxidnanopartikel erfolgen. Bislang ist nicht viel über das Verhalten von Defekten in Graphen-Titandioxid-Nanoverbindungen unter Ionenbeschuss bekannt. Bei der Bestrahlung mit Silizium als Projektil ist jedoch das elektronische Bremsvermögen unterhalb des Schwellwertes für Spurbildung in Titandioxid (6,2 keV/nm) [166] und Graphit (7,3 keV/nm) [167]. Die durch die Ionenstrahlung erzeugten Defekte sollten also lediglich durch direkte Stöße vermittelt werden und zu Punktdefekten führen. Diese Defekte haben einen geringeren Effekt auf die optischen und elektronischen Eigenschaften. Werte des elektronischen Bremsvermögens S_e oberhalb dieser Schwellwerte, etwa bei der Bestrahlung mit 100 MeV Ag ($S_e = 11,7$ keV/nm), führen zu deutlich großflächigeren Defekten. Diese können zu substratinduzierter Dotierung [12] oder

direkten strukturellen Änderungen in Graphen [168] führen. Die Radien der Spuren in Titandioxid wurden für Silber in [160] mit 4,7 nm abgeschätzt. Bei einer solchen Größe der Spurradien kann man bei einer Fluenz von $1 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm² von einer vollständigen Bedeckung mit Ionenspuren in der Graphen-Titandioxid-Nanoverbindung ausgehen. Bei diesem Wert der Fluenz verschwindet der 2D-Peak im Graphen vollständig (s. Abbildung 4.34 a) und die Sättigung des I_D/I_G -Verhältnisses, die Verschiebung der G-Mode und der Austrittsarbeit Φ setzen ein (s. Abbildungen 4.35 und 4.36). Dies bedeutet, dass die elektronische Anregung bei mittleren Fluenzen ($< 10^{13}$ Ionen/cm²) zu einer deutlichen Dotierung und einer ausgeprägten Erzeugung von Defekten führt, ermittelt aus der Anwesenheit von elastischen Kollisionen (Existenz der D-Mode). Allerdings beginnen bei hohen Fluenzen die Spuren im Material zu überlappen. Dies stellt einen konkurrierenden Effekt dar. Erreichen die Temperaturen in den Spuren Werte, bei deren Überschreitung Phasenübergänge möglich sind, können Ausheizeffekte (*annealing effects*) im Ioneneinschlagsbereich erreicht werden. Ein solcher Effekt ist in der Literatur bereits für verschiedene Materialien beschrieben worden [169–172]. Daher wird die Beobachtung einer Sättigung der verschiedenen Messsignale auf einen Ausheizeffekt zurückgeführt, der zu einem Ausheilen von Defekten führt und somit eine weitere Verschiebung der Austrittsarbeit verhindert. Der Einfluss sollte nach Abbildung 4.36 a für größere Bremsvermögen S_e zu einem deutlich größeren Wachstum der Austrittsarbeit führen.

Für Anwendungen kann dieses Verhalten insofern interessant werden, als die Graphen-Titandioxidnanoverbindungen vielversprechende Eigenschaften für die Photokatalyse und Wasserspaltung zeigen [173].

4.5.3 Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit und des Fragmentierungsverhaltens

Neben bereits vorgestellten Ergebnissen von Massenpektrometriemessungen an Strontiumtitanat und Titandioxid wurden auch andere Systeme untersucht. Teile dieser Ergebnisse sind als Veröffentlichungen erschienen und sollen hier ebenfalls erwähnt werden. So wurden unter anderem Metalloberflächen hinsichtlich ihrer Ionisierungswahrscheinlichkeit unter MeV/u-Ionenbeschuss am Beispiel von Indium und Molybdän untersucht [109, 154]. Im Fokus einer weiteren Untersuchung stand das Fragmentierungsverhalten von organischen Molekülen unter Beschuss mit diversen Projektilen im Vergleich mit MeV/u-Ionenbeschuss [109, 174]. Die hier vorgestellten Daten und Ergebnisse sind Auszüge und Zusammenfassungen dieser Veröffentlichungen.

Die Veröffentlichungen zeigen das Anwendungspotential des Flugzeitmassenspektrometersversuchsaufbaus in Darmstadt. Analog zu der Auswertung in Abschnitt 4.3 wurde durch Vergleich von Signalintensitäten in MeV/u-SIMS und -SNMS sowie 5-keV-Ar⁺-SIMS und -SNMS der erwähnten Molybdänoberfläche ein Wert für die Ionisierungswahrscheinlichkeit α_{MeV} für eine Bestrahlung mit 4,8 MeV/u Au²⁶⁺ von $(4,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ ermittelt. Der Aufbau ermöglicht zunächst nur eine relative Abschätzung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten $\alpha_{\text{MeV}}/\alpha_{\text{keV}}$ (s. Gleichung 4.14). Da aber ein Wert für α_{keV} aus anderen Messungen bekannt ist, kann für Molybdän ein Wert tatsächlich angegeben werden. Bei den Messungen musste besonders darauf geachtet werden, dass die Oberfläche sauber war und kein Oxidsignal im Spektrum vorhanden war, da eine oxidierte Oberfläche zu einer deutlichen Erhöhung von Zerstäubungsausbeuten führt.

Gleiches gilt für eine untersuchte Indiumoberfläche. Hier konnte nur ein relativer Wert $\alpha_{\text{MeV}}/\alpha_{\text{keV}}$ für die Ionisierungswahrscheinlichkeit angegeben werden. Dieser lag für eine Bestrahlung mit 4,8 MeV/u Au²⁶⁺ und 5 keV Ar⁺ bei $1,4 \pm 0,2$. Aus diesen Werten lässt sich für die untersuchten Metalloberflächen schließen, dass der Ionisierungsmechanismus für keV- und MeV/u-Beschuss bei Metallen ähnlich sein muss. In einer Reihe von Untersuchungen wurde die Erzeugung von Sekundärionen aus Metalloberflächen bereits untersucht und selbst bei Bestrahlungen mit keV-Ionen auf einen elektronischen Anregungsprozess zurückgeführt, obwohl in diesem Energiebereich das nukleare Bremsen dominiert [92]. So wurde in [175] gezeigt, dass mehr als 50 % der kinetischen Energie eine 5-keV-Projektils

zeitweilig im Elektronensubsystem des Festkörpers deponiert wird, was sich als elektronischer Anregungsprozess manifestiert und den Ladungszustand der die Oberfläche verlassenden Atome bestimmt. Für MeV-Projektile, die in erster Linie das Elektronensubsystem anregen, würde man daher zunächst einmal eine viel höhere Ionenausbeute als bei keV-Beschuss erwarten. Was man aber berücksichtigen muss, sind die unterschiedlichen Zeitskalen zwischen der ursprünglichen Anregung und der Emission von Partikeln (s. auch Abschnitt 2.1.2). Dabei wird angenommen, dass die Teilchenemission erst Pikosekunden nach der Anregung mit dem Projektil über Elektronen-Phononen-Kopplung durch Heizen des Gittersubsystems erfolgt. Auf diesen Skalen sind die Elektronen- und Gittertemperaturen allerdings schon in weiten Teilen in einem Gleichgewicht. Dies führt zu Werten der Elektronentemperatur, die denen unter keV-Beschuss gleichen. Daher sind die beobachteten Werte nicht verwunderlich.

Der Beschuss von Molekülen mit 4,8-MeV/u-Au²⁶⁺-Ionen wurde an den Beispielmolekülen Coronen und Irganox 1010 in der genannten Veröffentlichung [174] präsentiert. Coronen ist eine polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffverbindung. Das bedeutet, dass dieses Molekül aus einem Benzolring besteht, an dessen 6 Seiten ebenfalls Benzolringe sitzen. Das Molekül besteht aus 24 Kohlenstoffatomen und 12 Wasserstoffatomen, die insgesamt ein molekulares Atomgewicht von 300 g/mol ergeben. Mit einem Ionisationspotential von 7,2 eV kann es durch den Laser in der Anlage ionisiert werden. Damit besteht die Möglichkeit, das Molekül als neutrales Zerstäubungsprodukt nachzuweisen. Irganox 1010 ist ein komplexeres Molekül und wird als Stabilisator in Kunststoffen eingesetzt, um diese vor Oxidation zu schützen. Es besteht aus 73 Kohlenstoffatomen, 108 Wasserstoffatomen und 12 Sauerstoffatomen und hat eine molekulare Masse von 1178 g/mol. Die vereinfachte Darstellung der Struktur dieses Moleküls kann Abbildung 4.37 entnommen werden. Der Nachteil von Irganox 1010 ist ein hohes Ionisationspotential von mehr als 7,9 eV. Der Versuchsaufbau ist demnach nicht geeignet, das Neutralteilchensignal dieses Moleküls zu erfassen.

Die Massenspektren von Coronen zeigen, dass das Signal des intakten Moleküls das Signal der zerstäubten neutralen Teilchen (SNMS) dominiert (s. Abbildung 4.38). Bedingt durch das Ionisierungspotential kann diese Aussage für Irganox 1010 leider nicht überprüft werden. Beide Moleküle zeigen aber ein molekulares SIMS-Signal (s. auch Abbildung 4.37). Für Coronen wurden weitere Messun-

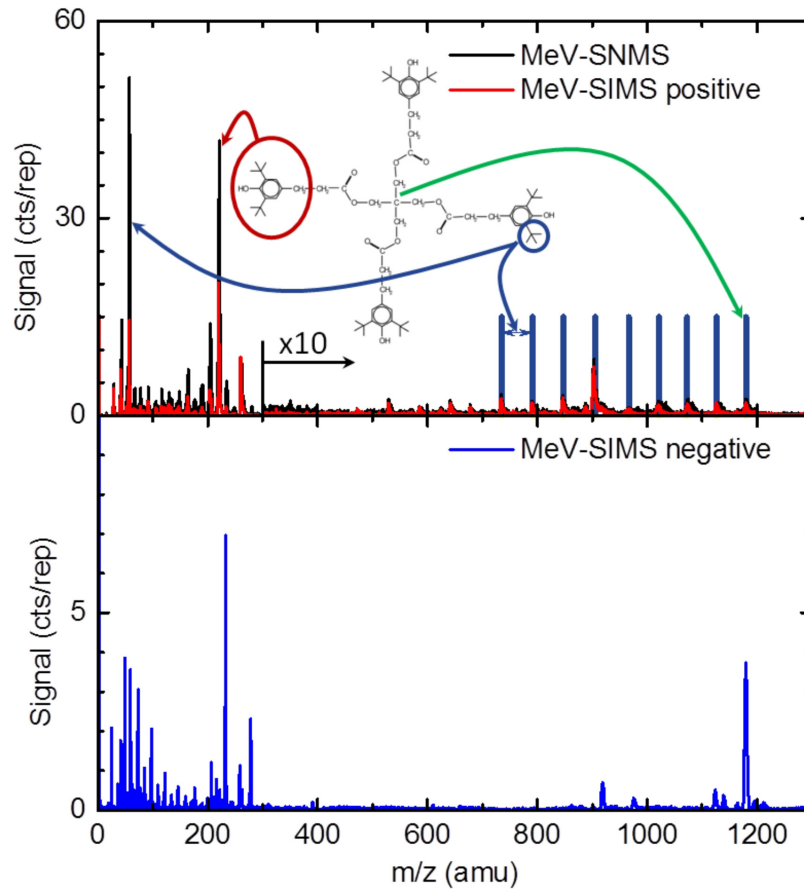


Abbildung 4.37: a) Positives Ionenspektrum von Irganox 1010 unter 4,8-MeV/u-Au²⁶⁺-Beschuss. Die rote Linie stellt das SIMS-Signal dar. Die schwarze Linie zeigt das durch Laserbeschuss in das Volumen der Wolke zerstäubter Teilchen generierte SNMS-Signal. Ab einem m/z von 300 u wird die Achse um den Faktor 10 vergrößert dargestellt. b) zeigt das negative SIMS-Signal von Irganox 1010. Quelle: [174]

gen vorgenommen, die das Signal unter MeV/u-Beschuss mit anderen Projektilen vergleicht. Hierzu wurden SIMS-Signale unter anderem mit dem Flugzeitmassenspektrometer des NETZ an der Universität Duisburg-Essen aufgenommen (s. Abschnitt 3.3.2). Zudem fand eine Messung mit einer C₆₀-Quelle statt. Vergleicht man die Signale der Fragmente (s. Abbildung 4.39), so zeigt sich für keV-Projektilen eine größere Fragmentierung, während bei der MeV/u-Bestrahlung und der C₆₀-Clusterquelle eine größere Zahl von großen Fragmenten nachweisbar ist. Damit können für Moleküle zwei Aussagen festgehalten werden: Zum einen bleibt beim MeV-Beschuss das molekulare Signal erhalten und zum anderen ist eine Fragmentierung deutlich reduziert. Dies macht schnelle schwere Ionen, wie die hier verwendeten MeV/u-Au-Projektilen, zu einem möglichen Werkzeug für eine

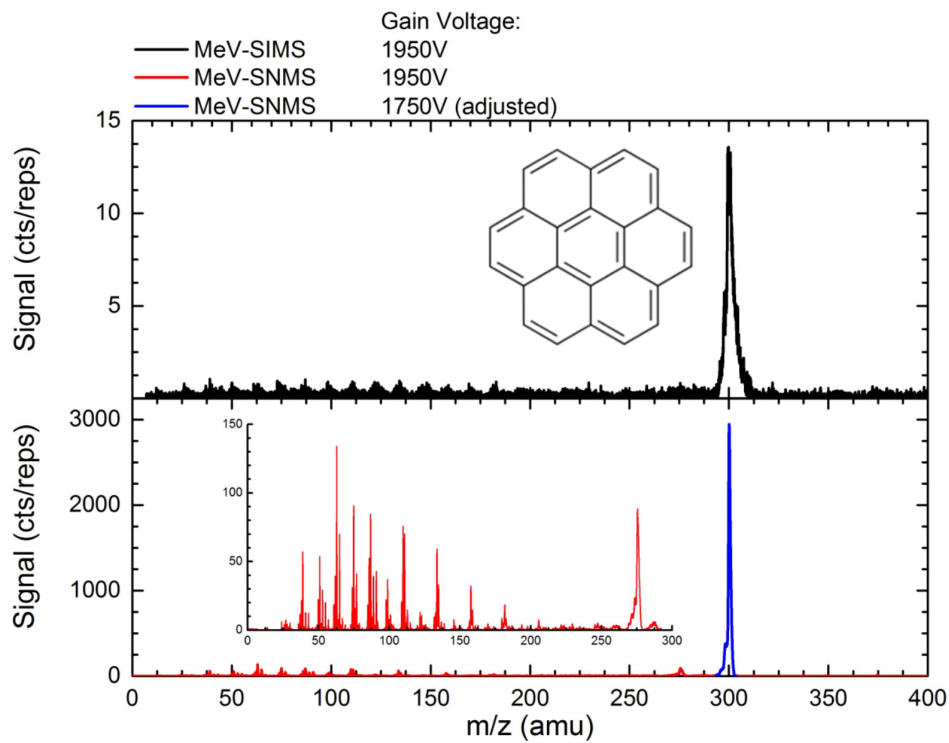


Abbildung 4.38: Positives Ionenspektrum von Coronen unter 4,8-MeV/u-Au²⁶⁺-Beschuss. Der obere Graph zeigt das SIMS-Signal bei voller MCP-Detektorspannung. Der untere Graph zeigt das SNMS-Signal einmal bei voller Detektorspannung von 1950 V (rot) und das neutrale Molekülsignal bei niedrigerer Detektorspannung, allerdings heraufskaliert auf den Rest des Spektrums (blau). Quelle: [174]

sanfte Desorption von Molekülen. Sie sind zur Analyse von organischen bzw. den damit eingeschlossen biologischen Proben weit besser geeignet als keV-Ionen und auch C₆₀-Moleküle.

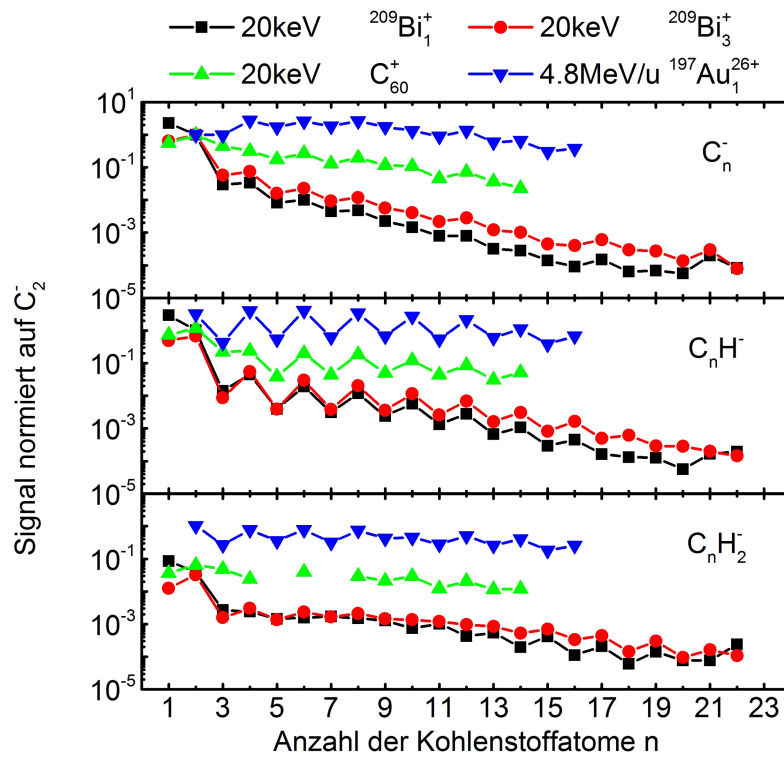


Abbildung 4.39: Signalintensitäten für verschiedene negativ geladene Fragment-Ionen des Coronens mit unterschiedlichen Projektilen. Genutzt wurden C_n⁻, C_nH⁻ und C_nH₂⁻ Fragmentgruppen. Diese wurden zur Vergleichbarkeit auf das C₂⁻-Signal normiert. Quelle: [174]

4.6 Fazit

Die in diesem Kapitel vorgestellten Daten dienen dazu, die Zielsetzungen dieser Arbeit zu belegen. Diese können in zwei Bereiche unterteilt werden: die technische Zielsetzung mit der Umsetzung des Aufbaus zur Kleinwinkelbestrahlung und dem Aufbau des Massenspektrometers und die wissenschaftliche Zielsetzung des tieferen Verständnisses der Spurbildung durch genaue Analyse der Oberfläche zur Untersuchung der Veränderungen entlang der Ionentrajektorie und die Analyse der emittierten Teilchen, um Unterschiede im Ionisierungsverhalten und die Anzahl und Zusammensetzung der Teilchen zu beurteilen. Die Daten belegen die Umsetzung der Ziele, wenngleich Einschränkungen gemacht werden müssen, auf die in der Diskussion noch näher eingegangen wird.

Die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente belegen, dass mit dem neuen Aufbau an der GSI die Möglichkeit besteht, Proben unter flachen Winkeln erfolgreich zu bestrahlen. Die Winkelgenauigkeit wurde anhand verschiedener Methoden abgeschätzt. Bei der Bestrahlung von geheizten Strontiumtitanatproben wurde eine Verringerung der Effizienz zur Spurbildung beobachtet.

Neben den zur Untersuchung herangezogenen Hügelketten auf Strontiumtitanat wurden vor den Ketten Gräben entdeckt. Diese sind über den Winkel in ihrer Länge einstellbar, wenngleich ihre Detektion mit dem Rastersondenmikroskop nur mit sehr guten Spitzen, die eine qualitativ hochwertige Aufnahme ermöglichen, gelingt. Aus dem Material, welches bei den Gräben fehlt, wurden Zerstäubungsausbeuten bestimmt. Über die Variation des zur Bestrahlung verwendeten Ions und seiner Energie konnte der Schwellwert für die Spurbildung in Strontiumtitanat bestätigt werden.

Die Simulationen mit dem Programm von O. Osmani zeigen eine gute Abschätzung der Länge der Hügelketten unter der Annahme, dass ein Schmelzprozess der Entstehung zugrunde liegt. Ein Sublimations- bzw. Siedeprozess als Ursache für die Grabenbildung überschätzt jedoch die experimentellen Daten der Grabenlänge, wenngleich die Grabenbreite näherungsweise abgeschätzt werden kann.

Die Sekundärionenmassenspektren zeigen für Bestrahlungen mit den in Duisburg an der TOFSIMS-Anlage vorhandenen Ionensorten sowie mit MeV/u-Gold und 5-keV-Argon ^{88}Sr als einen dominanten Peak im Spektrum. Im MeV/u-Spektrum können aber Titan und seine Oxide nicht nachgewiesen werden. Auch die Analyse zur Nachionisation von Neutralteilchen in Darmstadt konnte keinen Nachweis

4 Ergebnisse

von Titan und seinen Verbindungen erbringen. Daher kann nur eine Abschätzung der Ionisierungswahrscheinlichkeit von Strontium in der Strontiumtitanatmatrix angegeben werden. Aus den ermittelten Werten ergibt sich, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeit zwischen 5 keV Argon und 4,8 MeV/u Gold unterschiedlich ist. Im MeV/u-Spektrum ist das Signal der Neutralteilchen gegenüber dem Ionensignal erhöht. Zu beachten ist auch, dass beim Beschuss mit 4,8 MeV/u Kalzium kein Strontium detektiert werden konnte. Damit hat man eine mögliche Verknüpfung zwischen der Zerstäubung und der Grabenbildung auf der Oberfläche.

Das Vergleichssystem Titandioxid zeigt ebenfalls eine Spurbildung. Allerdings konnten keine Gräben vor den Hügelketten festgestellt werden. Bei einer Goldbestrahlung fiel jedoch im mittleren Bereich der Spur ein möglicher Graben auf. Die Simulationen sagen unter der Annahme, dass ein Sublimations- bzw. Siedeprozess zugrunde liegt, für beide Fälle, — Kalzium- und Goldbestrahlung — eine Grabenbildung voraus.

Die Massenspektren des Titandioxids zeigen im keV-Spektrum eindeutige Titandioxidssignale, wohingegen unter MeV/u-Kalzium- und -Gold-Beschuss weder im SIMS noch im SNMS eindeutige Signale gefunden werden können. Falls Signale vorhanden sind, sind diese sehr klein und gehen im Rauschen und/oder durch Signalinterferenzen unter.

Die Bestrahlung von Oberflächen mit schnellen schweren Ionen bietet Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Bereichen. So wurden Anwendungsmöglichkeiten für den biologischen bzw. medizinischen Bereich vorgestellt. Dabei dienen Oberflächenveränderungen, in dem gezeigten Fall Hügelketten, als Schlüsselreiz zur gezielten Differenzierung von Stammzellen, die daraufhin entweder zu Knochen- oder zu Knorpelzellen wuchsen.

Die Bestrahlung von Titandioxid-Graphen-Nanoverbindungen führen zu einer gezielten optischen und elektronischen Veränderung der Materialeigenschaften. Dies kann in dem vorliegenden Beispiel zur Effizienzsteigerung von photokatalytischen Prozessen und der Aufspaltung von Wasser genutzt werden.

Die Verwendung des Flugzeitmassenspektrometers biete neben der Analyse der chemischen Zusammensetzung des Materials und, speziell für den hier vorgestellten Aufbau, der Möglichkeit der Analyse der Ionisierungswahrscheinlichkeit auch die Option, unfragmentierte organische Moleküle zu untersuchen. Letzteres ist gerade im Bereich der Chemie, der Biologie und der Medizin von Interesse.

5 Diskussion

Nachdem in den vorherigen Abschnitten der Aufbau, die experimentellen Daten und Ergebnisse sowie deren Auswertungen vorgestellt worden sind, werden hier die Daten im Hinblick auf das Erreichen der gesetzten Ziele eingeordnet sowie mögliche Erklärungen für neuen Erkenntnisse vorgestellt. Begonnen wird dabei mit den technischen Zielen. Der zweite Abschnitt befasst sich mit der Diskussion der wissenschaftlichen Ziele.

5.1 Technische Ziele

Die technische Zielsetzung umfasst, wie in der Einleitung bereits erwähnt, den Aufbau einer Ultrahochvakuumanlage am Teilchenbeschleuniger in Darmstadt mit der Realisierung von Bestrahlungsexperimenten durch schnelle schwere Ionen an Proben unter flachen Winkeln, deren Vermessung mit einem *In-situ* Rastersondenmikroskop und der Implementierung eines Flugzeitmassenspektrometers. Im Kapitel 3 ist der Aufbau detailliert aufgeführt worden. Die technische Umsetzung ist zunächst erfolgreich. Die Anlage ermöglicht die Bestrahlung von Proben mit schnellen schweren Ionen in einer Ultrahochvakuumumgebung unter flachem Winkel. Diese Proben werden vor Ort mit dem Rastersondenmikroskop analysiert. Dies belegen die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1. Durch das gute Auflösungsvermögen des Rastersondenmikroskops konnte eine neue Modifikation, der Graben, in Strontiumtitanat entdeckt werden (s. Abschnitt 4.1.3). Bislang wurde jedoch nicht die atomare Auflösung von Ioneninduzierten Strukturveränderungen erreicht. Mit der Anlage ist dies aber prinzipiell möglich. Entsprechende Experimente laufen dazu.

Die Genauigkeit der Einstellung des Winkels wurde durch Experimente detailliert überprüft, wie die Daten in Abschnitt 4.1.1 zeigen. Diese Daten werden im

5 Diskussion

Abschnitt 5.1.2 erläutert.

Auch die Installation und Tests des Flugzeitmassenspektrometers wurden erfolgreich durchgeführt. Dies belegen die Daten in Abschnitt 4.3, 4.4.2 und 4.5.3. Gezeigt werden Spektren, die mit dem Aufbau aufgenommen wurden. Zudem sind Problematiken wie Stromschwankungen innerhalb eines UNILAC-Pulses und mangelnde Laserleistung angesprochen worden. Diese führen zu Schwierigkeiten in der Interpretation und Vergleichbarkeit von Daten. Weitere Ausführungen dazu finden sich im Abschnitt 5.1.3.

5.1.1 Rastersondenmikroskopie nach Bestrahlungen

Die vorgestellten Rasterkraftmikroskopbilder von bestrahlten Strontiumtitanatproben im Ergebnisteil zeigen eindeutig, dass das am GANIL bereits studierte Verhalten der Hügelkettenbildung mit dem Aufbau an der GSI in Darmstadt reproduziert werden kann. Sowohl Bestrahlungen am M2-Strahlplatz (s. Abbildung 4.3) als auch am M1-Strahlplatz (s. Abschnitt A.5) ermöglichen eine Kleinwinkelbestrahlung mit Beobachtung der entsprechenden Hügelformation. Mit den Daten von M2 kann zudem gezeigt werden, dass ein in der Literatur bekannter Wert für die Reichweite der Anregung d reproduziert werden konnte. Der neu bestimmte Werte von $9,5 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$ liegt dabei oberhalb des damals bestimmten Wertes von 8 nm [17]. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der Wert des elektronischen Bremsvermögens S_e . Während Akcöltekin et al. in [17] Projektile mit einem ungefähren Wert für S_e von 20 keV/nm verwendeten, liegt der Wert des Bremsvermögens von Gold mit $4,8 \text{ MeV/u}$ in Strontiumtitanat etwa doppelt so hoch bei ungefähr 40 keV/nm . Der Wert von d entspricht unter 90° ungefähr dem Radius der Modifikation. Dieser Modifikationsradius ist mit dem Bremsvermögen verknüpft (s. [49, 176]. Allerdings entspricht der neu bestimmte Wert ungefähr dem zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlichten Wert von $9,8 \text{ nm}$ [21] für ein Bremsvermögen zwischen 19 keV/nm und 22 keV/nm . Dies deutet eher darauf hin, dass das Bremsvermögen keinen so deutlichen Einfluss auf die Reichweite hat. Eine genauere Untersuchung des Einflusses des Bremsvermögens auf die Reichweite der Anregung d sollte zukünftig weitergeführt werden. Hier konnte gezeigt werden, dass dies mit den technischen Voraussetzungen an der GSI möglich ist.

5.1.2 Einstellung des Winkels

Für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen dem Einfallswinkel der Ionen und der Spurbildung ist eine präzise Bestimmung des Winkels zwingend erforderlich. Hierzu ist die Einstellmöglichkeit des Winkels überprüft worden. Die Probe muss in Bezug zum Ionenstrahl positioniert und die Divergenz des Ionenstrahls berücksichtigt werden. Beide Faktoren spielen für den Fehler im Winkel $\Delta\alpha$ eine Rolle.

Die Positionierung des Winkels erfolgt mechanisch über Schrittmotoren. Am M2-Zweig wird dazu ein Goniometer, das eine Winkelgenauigkeit von $0,0005^\circ \pm 0,0003^\circ$ aufweist (s. Abschnitt 3.1.4), verwendet. Am M1-Zweig erlauben die Schrittmotoren ebenfalls eine feine Einstellung des Winkels, doch die Detektion der Position der Probe im Bezug zum Winkel ist hier ungenau. Diese erfolgt über einen Laserspot, der eine Ausdehnung von 5 mm hat. Diese Ausdehnung sorgt für eine Unsicherheit in der Winkelbestimmung, sodass eine absolute Genauigkeit von lediglich $0,5^\circ$ gewährleistet ist. Eine höhere Genauigkeit kann mit einem besser fokussierten Laser erreicht werden und ist mit geringem technischen Aufwand zu bewerkstelligen, wurde aber für die präsentierten Ergebnisse nicht durchgeführt.

Für die Abschätzung der Divergenz des Ionenstrahls sind drei Methoden verwendet worden, die Divergenz bestimmt aus der Kettenlänge $\Delta\alpha_{Divergenz, Kettenlänge}$, die Divergenz aus dem Aufbau $\Delta\alpha_{Divergenz, Aufbau}$ und die Bestimmung der Divergenz aus den Winkeln, die Ketten miteinander einschließen $\Delta\alpha_{Divergenz, Linien}$. Die Abschätzung der Divergenz über die geometrischen Gegebenheiten ist als sehr grob einzuschätzen. Die Blende ist mit 6 mm angegeben, wobei die Genauigkeit, mit der diese gefertigt wurde, nicht bekannt ist. Auch der Durchmesser von 8 mm für den Strahldurchmesser ist nur als grober Richtwert zu sehen. Er ist per Augenmaß abgeschätzt worden. Dennoch ist der resultierende Wert von $\Delta\alpha_{Divergenz, Aufbau} = 0,1^\circ$ als ein oberer Richtwert zu sehen, in dessen Größenordnung die anderen Werte liegen sollten.

Der Wert von $\Delta\alpha_{Divergenz, Linien}$ aus den Neigungswinkeln der Hügelketten zueinander wurde mit einem Wert von $0,6^\circ \pm 0,2^\circ$ ermittelt. Dieser Wert liegt deutlich über dem oben bestimmten Wert von $\Delta\alpha_{Divergenz, Aufbau}$. Ein naheliegender

5 Diskussion

Grund dafür ist in der Auswertung zu finden. Im Programm „CorelDRAW“ haben die Linien eine Breite von einigen Pixeln, genauso wie die Hügel der Ketten. Eine typische Breite des Hügels liegt bei 15 nm. Dies entspricht bei einer Pixelbreite von 2,5 nm im Rasterkraftbild 6 Pixeln. Bei einer angenommenen Genauigkeit beim Setzen des Start- und Endpunktes von 2 Pixeln (≈ 5 nm) auf einer Länge von ≈ 690 nm führt dies zu einem Fehler in der Winkelbestimmung von $0,4^\circ$. Die Genauigkeit der Auswertung ist also maßgeblich durch diesen Effekt beeinflusst.

Eine weitere Hypothese, wie der Winkel erklärt werden kann, ist ein Prozess thermischer Ausdehnung. Durch den Strahl wird die Probe geheizt. Da ein kleiner Winkel von ungefähr 2° eingestellt war, trifft ein großer Anteil der Ionen auf den Probenquerschnitt, während nur ein Bruchteil die Oberfläche streift. Jedes Ion führt Energie mit sich, die als Wärme im Kristall abgegeben wird. Da auf der zum Strahl hin gerichteten Seite mehr Ionen auftreffen als auf der vom Strahl abgewandten Seite, gibt es einen Temperaturgradienten. Um einen Winkel von $0,6^\circ$ zu ermöglichen, kann man versuchen, die laterale Winkelabweichung durch eine Längenänderung des Kristalls durch Aufheizen während der Bestrahlung abzuschätzen. Die Längenänderung Δl an der dem Strahl zugewandten Seite müsste die gesamte Kristalllänge $l = 7$ mm multipliziert mit dem Tangens des Winkels sein. Das entspräche einer Längenänderung Δl von 0,07 mm. Rechnet man allerdings den für eine solche Längenänderung benötigten Temperaturgradienten aus, so müsste dieser bei einem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Strontiumtitanat von $\alpha = 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [147] bei ungefähr $\Delta T = 900$ K liegen. Eine solche Temperatur wird aber auf keinen Fall erreicht. Man kann die Energie, die auf die Probe trifft, abschätzen. Insgesamt treffen 10^{10} Teilchen pro cm^2 auf die Fläche. Nimmt man Gold mit 4,8 MeV/u an, so führt jedes Teilchen 10^9 eV mit sich. Das macht eine Heizleistung pro cm^2 von $1,6 \text{ J/cm}^2$. Die Frontfläche des Kristalls beträgt $0,05 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$. Damit wird dort eine Energie von 56 mJ deponiert. Auf das Volumen des Strontiumtitanatkristalls ($\approx 25 \text{ mm}^3$, bei einer Dichte von $5,11 \text{ g/cm}^3$) gesehen, würde dies bei der Wärmekapazität von $c = 544 \text{ mJ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ eine Erhöhung um ungefähr 1 K bedeuten. Dabei sind Kühleffekte durch die Wärmekapazität der Probenbühne völlig außer Acht gelassen worden. Dieser Effekt kann also keine Rolle spielen.

Ein weiterer möglicher Effekt zur Erklärung der Existenz von deutlichen Unterschieden im Verlauf der Hügelketten ist die laterale Streuung (*lateral straggling*).

Diese Streuung kann mit dem Programm „TRIM“[31], welches bei der Installation von SRIM mit implementiert wird, berechnet werden. Die Simulation von 4,8 MeV/u-Xenonionen auf der Strecke 700 nm in Strontiumtitanat zeigt eine Verteilung der y -Werte, der letzten simulierten Stöße mit Festkörperatomen. Insgesamt wurden 100 Stöße simuliert. Sie zeigen einen Winkel von $\approx \pm 0,05^\circ$. Dieser Effekt spielt auf jeden Fall eine Rolle, kann aber nicht als Hauptursache für die ermittelte Winkelunsicherheit $\Delta\alpha_{Divergenz, \text{ Linien}}$ herangezogen werden.

Die dritte Variante zur Bestimmung der Divergenz erfolgte über den M2-Aufbau. Hierbei handelt es sich mehr um eine implizierte Berechnung des Winkelfehlers. Dazu wurde zunächst eine genaue Winkelpositionierung über das Goniometer vorausgesetzt. Dabei waren die relativen Winkelpositionen von entscheidender Bedeutung. Der absolute Winkel war nicht bekannt. An die aus Rasterkraftmikroskopbildern gewonnenen Kettenlängen L und deren Abweichungen ΔL wurde eine Funktion angepasst. Diese umfasste einen Anteil x_0 aus der Unbestimmtheit des absoluten Winkels und einen Parameter d . Dieses d wird als Reichweite der Anregung zur Erzeugung von Hügeln interpretiert [16, 17, 21]. Mit Gleichung 4.3 kann ebenfalls ein Fehler im Winkel abgeschätzt werden. Dieser wird als $\Delta\alpha_{Divergenz, \text{ Kettenlänge}}$ bezeichnet. Im Anhang A.3 wurden dieser Fehler für die einzelnen Datenpunkte angegeben. Drei Fehlerquellen werden hier berücksichtigt: Die aus der Anpassung an die Daten resultierenden Fehler in d und in x_0 und der aus den Rasterkraftbildern stammende Fehler in L . Die Anpassung von x_0 mit einer Standardabweichung von $\Delta x_0 = 0,009^\circ$ liegt eine Größenordnung über dem Wert, den die Anleitung des Goniometers mit $0,0005^\circ \pm 0,0003^\circ$ vorgibt. Dieser Fehler geht direkt in den Fehler von $\Delta\alpha$ ein, macht durch seinen kleinen Wert aber einen sehr geringen Anteil am gesamten Fehler in $\Delta\alpha$ aus. Auch hier wurde die Tangensfunktion zur besseren Übersicht für kleine Winkel entwickelt. Die Fehlerabschätzung für $\Delta\alpha_{Divergenz, \text{ Kettenlänge}}$ vereinfacht sich dadurch zu:

$$\Delta\alpha_{Divergenz, \text{ Kettenlänge}} = \frac{d}{L^2} \cdot \Delta L + \frac{\Delta d}{L} + \Delta x_0$$

Hier werden Werte einer Probe als Beispiel für diese Abschätzung herangezogen. Verwendet werden die Daten zur Probe „STO gross x=-2“. Bei einem kleinen Winkel (bestimmt wurde hier ein Wert von $0,08^\circ$) ist die Länge der Ketten $L = 6349 \text{ nm} \pm 1156 \text{ nm}$. Verglichen mit der Größe $\Delta d = 0,4 \text{ nm}$ ist dieser Wert um vier Größenordnungen größer. Der Anteil durch den Fehler Δd spielt dadurch

5 Diskussion

für kleine Winkel keine Rolle und kann, wie auch Δx_0 , vernachlässigt werden. Nur der Einfluss von ΔL ist entscheidend. Das Verhältnis der Kettenlänge L und der Anpassungsparameter d haben in diesem Bereich eine Größenordnung von $1/100$. Der Fehler $\Delta\alpha_{Spurlänge}$ wird somit vereinfacht zu einem Wert, der $1/100$ des Verhältnisses aus ΔL zu L ist. Mit dieser Abschätzung bekommt man für $\Delta\alpha_{Spurlänge}$ einen Wert, der mit $0,1^\circ$ die gleiche Größenordnung wie $\Delta\alpha_{Aufbau}$ erreicht.

Schaut man sich konkret den für $0,08^\circ$ errechneten Wert des Winkelfehlers für „STO gross x=-2“ an, so liegt dieser mit $\Delta\alpha_{Spurlänge} = 0,02^\circ$ sogar noch unter dem grob abgeschätzten Wert für die Strahldivergenz $\Delta\alpha_{Aufbau}$. Der Wert von $\Delta\alpha_{Spurlänge} = 0,02^\circ$ liegt in derselben Größenordnung wie der Wert für die laterale Streuung von Ionen im Festkörper. Es kann hier also nicht mehr zwischen der tatsächlichen Strahldivergenz, also einem Öffnungswinkel des eigentlichen Ionenstrahls, und einem Anteil aus der Streuung unterschieden werden.

Für kleine Winkel ist die Abweichung in der Kettenlänge mit einer Strahldivergenz und der lateralen Streuung erklärbar. Für größere Winkel, bei denen die Größenordnungen von d und L sich annähern, wird der Effekt der Rauigkeit der Oberfläche, die direkt auf d einwirkt, immer bedeutender.

Eine Problematik der Experimente ist die nachträgliche Bestimmung des Winkels. Diese erfolgt über die Verhältnisse der Fluenzen, gemessen in einer Faradaytasche (F_{Tasse}) und bestimmt aus dem Rasterkraftmikroskopiebild (F_{Bild}). Hierbei kommen Fehler im Winkel $\Delta\alpha_{Fluenz}$ von ungefähr $34\% \pm 11\%$ zustande. Von den 34% müssen anteilig 10% als systematischer Fehler, der sich durch die Bestimmung der Strommessung ergibt, angenommen werden. Der übrige Fehler hat seinen Ursprung in der Bestimmung des statistischen Prozesses der Ionenspurverteilung auf der Probe. Diese Art der Winkelbestimmung und eine Verknüpfung mit einer Strahldivergenz sind sehr ungenau, da immer der systematische Fehler von mindestens 10% angenommen werden muss. Dies mit der Strahldivergenz $\Delta\alpha_{Divergenz, Aufbau}$ zu verknüpfen, ist sehr gewagt. Nur für sehr kleine Winkel, viel kleiner als 1° , könnte die Abschätzung über die Fluenz Sinn ergeben. In diesem Fall liegt der Zahlenwert des systematischen Fehlers unterhalb des Wertes für $\Delta\alpha_{Aufbau}$. Dies kann man in der Gleichung für die Fehlerabschätzung sehen. Für kleine Winkel kann der Sinus entwickelt werden. So sieht man sehr schnell den

Zusammenhang zwischen den Fehlern in den Fluenzen und dem Winkel.

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{F_{Bild}}{F_{Tasse}} \\
\Delta\alpha_{Fluenz} &= \frac{\Delta F_{Bild}}{F_{Tasse}} + \frac{F_{Bild}}{F_{Tasse}^2} \Delta F_{Tasse} \\
&= \frac{1}{F_{Tasse}} \cdot (\Delta F_{Bild} + 10\% \cdot F_{Bild})
\end{aligned}$$

Man erkennt, dass ein Anteil von F_{Bild} abhängt. Bei kleinen Winkeln muss man sehr kleine Bildfluenzen (F_{Bild}) wählen, um eine Überlappung der Spuren zu verhindern. Typische Fluenzen sind 3 Einschlüsse pro μm^2 . Dadurch wird dieser Anteil des Fehlers sehr klein. Der Fehler in der Bildfluenz dagegen kann nicht beeinflusst werden. Hier werden Effekte einer tatsächlichen Strahldivergenz direkt sichtbar. Zudem ist die Unterscheidung von einzelnen Ioneneinschlägen schwieriger. Die Kettenlängen werden mitunter μm lang und sind damit in der Größenordnung der Bilddimensionen (typ. $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (Luft) - $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (UHV)). Dadurch liegen Anfangs- und Endpunkte der Hügelketten nicht immer im selben Bild. Dies erschwert zusätzlich das Zählen von Einschlägen.

Gerade zu Beginn des Aufbaus in Darmstadt war eine genaue Positionierung der Probe unter dem Ionenstrahl nicht möglich. Abschätzungen wurden per Augenmaß vorgenommen, um einen Winkel von 2° zu erreichen. Hier blieb die Bestimmung des Winkels über Fluenzen mit seinem relativ großen Fehler die einzige Möglichkeit, um die Daten in einen Zusammenhang mit anderen Daten zu bringen.

In Tabelle A.9 wurden Differenzen zwischen dem eingestellten und über die Fluenz bestimmten Fehler ermittelt. Diese Differenzen sind im Mittel $0,04^\circ \pm 0,67^\circ$. Größere Abweichungen, etwa bei den Proben „G/STO“ und „STO (3/E3)“, können damit erklärt werden, dass diese Proben in einem sehr frühen Stadium der Anlage auf dem Transferstab bestrahlt wurden. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte die Kalibrierung des Winkels nicht über die Reflexion des Toplasers, sondern über eine Abschätzung per Augenmaß. Hierzu wurde die Probe auf eine 0° -Position gekippt, während sie mit einem Feldstecher beobachtet wurde. Anschließend wurde die Probe um weitere zwei Grad gedreht, wobei man sich an Einkerbungen in 2° -Abständen am Transferstab orientieren konnte. Im Abschnitt 5.2.1 wird auf jene Proben eingegangen, bei denen die Abweichungen nicht auf das Einstellen

des Winkels, sondern auf einen anderen Prozess zurückgeführt werden müssen. Diese Proben wurden vor der Bestrahlung geheizt und zeigen eine Änderung der Effizienz, mit der die Hügelbildung erfolgt. Dieser Effekt steht nicht mehr im Kontext zur technischen Zielsetzung und wird daher im Abschnitt über die wissenschaftlichen Ziele im Bereich Hügelbildung näher erläutert.

5.1.3 Flugzeitmassenspektrometrie

Der Aufbau an der GSI ist dazu geeignet, Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchenmassenspektren aufzunehmen. Die Vielzahl der Spektren in dieser Arbeit und in den Veröffentlichungen [108, 109, 174] belegen dies. Die Kalibrierung der Massenskala der Spektren über die Massenpeaks von Natrium und Kalium, wie sie zu Beginn des Kapitels 4.3 beschrieben wurde, konnte bei allen positiven Spektren angewendet werden. Für die in dieser Arbeit nicht gezeigten negativen Spektren (diese zeigen keine Ionensignale von großem Interesse) können Sauerstoff- und Chlorpeaks zur Kalibrierung verwendet werden. Chlor hat zwei charakteristische Isotope. Die Kalibrierung mit zwei dicht beieinander liegenden Massen als Stützstellen der Eichung ist jedoch für hohe Massen bzw. lange Flugzeiten mit Vorsicht zu handhaben. Es besteht ein quadratischer Zusammenhang zwischen Masse und Flugzeit (s. Gleichung 3.2), den man mit lediglich zwei Stützstellen normiert. Für den atomaren Massenbereich von 0 u bis 200 u reichte die Kalibrierung mit Natrium und Kalium im positiven Massenspektrum bzw. Sauerstoff und Chlor im negativen Massenspektrum aus. Ist man an exakten Massen im hohen Massenbereich interessiert, etwa bei der Untersuchung von langkettigen Molekülen wie in [174], muss man sich andere Peaks als Stützstellen suchen. Hinzu kommt die Problematik, dass die Massenauflösung des Spektrometers für hohe Massen nicht mehr ausreichend ist.

Der Vergleich von Massenspektren unterschiedlicher Projektile ist nicht trivial. Der Grund liegt darin, dass nicht jedes Mal die gleichen zeitlichen Bedingungen (s. Gleichungen 3.4, 3.5 und 3.6) vorausgesetzt werden können. Wenn man sich integrierte Ionisierungswahrscheinlichkeiten ansieht, bei der der Einfluss der Geschwindigkeit nicht ersichtlich ist (für den Einfluss der Geschwindigkeit s. [92]), so ist die Kenntnis des Ionenstroms I_P von großer Bedeutung. Für den Vergleich der Sekundärionensignale in Abschnitt 4.3.1 sind Werte für I_P der Bestrahlungen am Flugzeitmassenspektrometer in Duisburg bekannt. Der Strom der keV-

Ionenkanonen beträgt 100 nA (DC). Allerdings ist das Stromsignal des UNILACs nicht zuverlässig genug bestimmt worden. Es gibt einen integrierten Stromwert, doch ist dieser durch die Pulsstruktur des UNILACs nicht aussagekräftig genug. Die Problematik ist über den Vergleich der Sekundärionen- und Neutralteilchensignale veranschaulicht worden (s. Abbildung 4.22). Der Ionenpuls an der GSI hat je nach verwendeter Quelle eine Pulslänge von 1 ms bis 5 ms. Dabei kommen unterschiedliche Formen der Pulsstruktur zustande, bei denen etwa in den ersten 0,5 ms viele Teilchen im Puls sind, während zum Ende hin die Teilchenzahl im Puls halbiert wird. Mit dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Messmodus an der GSI werden Spektren an unterschiedlichen Stellen innerhalb des Pulses aufgenommen. Dies führt dazu, dass beispielsweise das SIMS-Signal innerhalb des SNMS-Spektrums sich deutlich vom SIMS-Signal im eigentlichen SIMS-Spektrum unterscheidet. Dies erschwert eine Auswertung beträchtlich, da jedes einzelne Spektrum um einen Gewichtungsfaktor der Pulsstruktur erweitert werden muss. Um dennoch Aussagen zwischen einzelnen Bestrahlungen tätigen zu können, wurde in den Abbildungen 4.17 bis 4.20 der Strontiumpeak als Bezugspunkt in jedem Spektrum genommen. Beim Vergleich der SIMS- und SNMS-Signale können durch zeitliche Verzögerungen des Laserschusses die Neutralteilchen- und die Sekundärionenpeaks getrennt werden (s. Abbildung 4.23). Dadurch umgeht man ebenfalls die Primärionenpulsproblematik. Innerhalb des gleichen Spektrums sind gleich viele Primärionen auf der Probe eingetroffen.

Der Vergleich der Massenspektren, erzeugt (in Darmstadt) mit den unterschiedlichen Primärionenquellen, der keV-Ionenquelle und dem MeV-Strahl, erfolgt in dieser Arbeit indirekt über die Lasernachionisation (s. Gleichung 4.13). Dabei ist die Nachionisierungseffizienz des Lasers die verbindende Größe beim Vergleich der Signalintensitäten. Die Generierung von Neutralteilchen ist direkt an die Photonenanzahl bzw. Laserintensität innerhalb des beleuchteten Volumens gekoppelt. Durch die Verwendung eines Lasers zur Nachionisation kommt es zu einer weiteren Problematik, die mit der Laserintensität verknüpft ist. Da der Laser, bedingt durch bauliche Gegebenheiten, umgelenkt werden musste und selbst nach Austausch des Umlenkspiegels immer noch ein deutlicher Intensitätsverlust von fast 40 % der nominell möglichen Laserleistung zu verzeichnen war, konnte nur ein Bruchteil der Neutralteilchen innerhalb des Volumens nachionisiert werden. In einem idealen Versuchsaufbau würde man die Laserintensität Schritt für Schritt

5 Diskussion

erhöhen, bis eine Sättigung des Signals erreicht würde. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Neutralteilchen innerhalb des ausgeleuchteten Volumens komplett ionisiert sind und man die Ionisierungswahrscheinlichkeit direkt bestimmen kann (Grenzwert von Gleichung 4.12 für Nachionisationseffizienz $c \rightarrow 1$). Das Besondere an dem Versuchsaufbau ist, dass sowohl für den keV-Beschuss als auch für den MeV-Beschuss dasselbe Laservolumen mit derselben Nachionisationseffizienz verwendet wird, was diese Problematik deutlich reduziert.

Die Abschätzung in Gleichung 4.13 ist nur in Grenzen gültig. Sie macht beispielsweise keinen Sinn, wenn die Ionisierungswahrscheinlichkeit sehr groß ist, also nahe dem Maximalwert von 1 liegt. Dies ist z. B. für sehr elektropositive Elemente wie Alkalimetalle unter keV-Beschuss der Fall [89]. Um sinnvolle Vergleiche vornehmen zu können, muss zudem gewährleistet sein, dass der Laser überhaupt dazu in der Lage ist, eine Ionenspezies nachzuionisieren.

Insgesamt kann man sagen, dass der Flugzeitmassenspektrometeraufbau in Darmstadt funktioniert. Sowohl die Eichung als auch der Vergleich von Signalintensitäten sind möglich. Die Interpretation von Daten ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, die in weiten Teilen aber gelöst werden können. Die korrekte Messung des Stroms, sowohl des keV-Ionenstroms als auch des MeV-Ionenpulses, ist mittlerweile in Darmstadt implementiert. Zudem kann der Puls durch das „Pulsmapping“-Messprotokoll (s. 4.22) bestimmt werden. Durch das Verschieben des Starttriggers des Lasers kann der Stromeinfluss beim Vergleich von Peaks innerhalb eines Spektrums umgangen werden. Die Effizienz des zur Nachionisation verwendeten Lasers ist durch Einbau eines neuen Spiegels verbessert worden. Dennoch können bislang keine Sättigungskurven erstellt werden, da die Photondichte über der Probe nicht ausreichend ist. Die Messung des Kalziumionenstrahls auf Strontiumtitanat wurde mit diesem neuen Umlenkspiegel vorgenommen. Da dort jedoch keine Strontiumionenemission beobachtet werden konnte (s. Abbildung 4.25), ist eine Verbesserung im SNMS-Signal nicht auszumachen gewesen.

5.2 Wissenschaftliche Ziele

Die wissenschaftliche Zielsetzung besteht darin, die Spurbildung durch schnelle schwere Ionen im Allgemeinen zu untersuchen. Die Energie der schnellen schweren Ionen wird dabei in erster Linie im elektronischen System deponiert (s. Kapitel 2 und Abschnitt 4.1). Im elektronischen Subsystem und durch die Kopplung an das Gittersystem findet ein Transport der Energie statt, der zu den genannten Modifikationen führt. Ein Ziel ist es, diesen Transport einzuschränken. Dies kann dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Dimension des Probensystems reduziert. Die einfachste Reduktion stellt dabei die Oberfläche dar, bei der eine Transportrichtung der Elektronen eingeschränkt ist. Dies erfolgt in dieser Arbeit durch die Untersuchung von Oberflächenstrukturen an Strontiumtitanat und Titandioxid. Alternativ können andere niedrigdimensionale Systeme untersucht werden, etwa 2D-Systeme wie Graphen oder Molybdändisulfid, 1D-Systeme wie Kohlenstoffnanoröhrchen oder 0D-Objekte wie Nanopartikel. Zweidimensionale Systeme werden durch andere Experimentatoren innerhalb der Arbeitsgruppe Schleberger untersucht [12]. Im Abschnitt 5.2.1 werden die in dieser Arbeit reproduzierten Untersuchungen an Strontiumtitanat behandelt. Dabei wird der Wert für die Reichweite d der Anregung, bei der noch ein Hügel auf der Oberfläche erzeugt werden kann, thematisiert. Zudem werden Einflüsse auf die Kettenlänge und Möglichkeiten von orientierungsabhängigen Bestrahlungen benannt, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für zukünftige Experimente abzuschätzen. Bei den Untersuchungen sind mehrere Entdeckungen gemacht worden. Eine davon ist die in Abschnitt 4.1.2 angeführte Beobachtung, dass die Effizienz, mit der Hügelketten entstehen, davon abhängt, ob die Probe im Vorfeld geheizt wurde. Dies ist ebenfalls Inhalt der Diskussion in Abschnitt 5.2.1. Die zweite mit dem neuen Aufbau ermöglichte Entdeckung ist eine neue Modifikation, der Graben vor der Hügelkette. Analog zu den Untersuchungen der Hügelketten erfolgten die im Ergebnisteil berichteten Messungen zur Winkelabhängigkeiten und die Bestimmung einer Reichweite der Anregung d_{Graben} .

Die Grabenbildung ist ein Anzeichen für eine Teilchenemission. Aus diesem Grund ist das fehlende Material bestimmt und mit Literaturwerten verglichen worden. Im Abschnitt 5.2.2 wird nun diskutiert, inwieweit dieser Vergleich sinnvoll ist. Eine naheliegende Erklärung für ein Emissionsverhalten ist ein Sublimations- oder Verdampfungsprozess. Dieser Hypothese wurde mit den Simulationen mit dem

5 Diskussion

Programm von Osmani in Abschnitt 4.2 nachgegangen. Im Abschnitt 5.2.3 werden diese Daten eingeordnet. Um die Ergebnisse auf andere Proben zu übertragen, sind zudem Simulationen für das Vergleichssystem Titandioxid durchgeführt worden.

Um abzuklären, ob die Teilchenemission mit strukturellen Veränderungen an der Oberfläche verknüpft werden kann, erfolgten die Experimente mit dem Flugzeitmassenspektrometer. Es ist dabei aus der Literatur bekannt, dass beim Beschuss mit Ionen Teilchen emittiert werden. Diese Sekundärteilchenemission beim Beschuss mit niederenergetischen Ionen unterscheidet sich von jener beim Beschuss mit schnellen schweren Ionen (s. Kapitel 2). Die Frage, der hierbei zusätzlich nachgegangen werden soll, ist, ob die elektronische Anregung zu einer Veränderung in der Ionisierungswahrscheinlichkeit führt. Der Gedankengang dahinter ist, dass die elektronische Anregung die Bindung an der Oberfläche schwächen kann und somit Teilchen leichter emittiert werden können sowie dass diese mit einer veränderten Ionisierungswahrscheinlichkeit die Oberfläche verlassen. Aus diesem Grund erfolgte die Analyse der Sekundärneutralteilchen und Sekundärionen. Es kann gezeigt werden, dass es für Strontiumtitanat Anzeichen für eine Veränderung in der Ionisierungswahrscheinlichkeit gibt, diese aber nicht auf das Vergleichsmaterial Titandioxid übertragbar ist. Die entsprechenden Interpretationen zu den Datensätzen im Zusammenhang mit der Teilchenemission findet sich im Abschnitt 5.2.4.

5.2.1 Hügelbildung in Strontiumtitanat

Im Zusammenhang mit der Hügelbildung und dem Verständnis der Anregungsprozesse, die zu diesen Veränderungen führen, sind zwei Punkte von Interesse, die Reichweite d der Anregung, die noch zu einem Hügel führt, und die Fragestellung, wie es zu einer Separation von Hügeln kommt. Im Zusammenhang mit der Separation von Hügeln beziehen Akcöltekin et al. in [17] zwei wichtige Punkte in Bezug zu ihren Simulationen in die Diskussion ihrer Ergebnisse mit ein: zum einen die Entstehung separierter Hügel, begründet in einer Variation von Elektronendichten entlang der Ionentrajektorie, zum anderen einen daraus resultierenden Kristallorientierungseffekt. Beides hat Auswirkungen auf die experimentelle Bestimmung der Reichweite der Hügelherzeugung d .

Die Erzeugung eines Hügels muss in diesem Modell von der Menge an Mate-

rial über ihm abhängen. Stellt man sich eine Erhöhung um eine Stufenkante entlang der Trajektorie vor, so führt dies zu einer Verkürzung der Kettenlänge. Die entstehenden „letzten Hügel“, bevor die Reichweite nicht mehr ausreicht, müssen zusätzlich eine Gitterkonstante mehr „durchbohren“, schaffen dies jedoch dann nicht mehr. Stellt man sich dagegen ein Herabsteigen der Stufe entlang der Trajektorie vor, so sollte dies zu einer im Rasterkraftbild länger erscheinenden Hügelkette führen. Die Halbwertsbreite des Höhenhistogramms der Strontiumtitanatprobe aus Abbildung A.11 liegt bei 0,4 nm und weist damit die gleiche Größe wie der Fehler Δd aus der Anpassung auf. Es entspricht zudem der Gitterkonstante von Strontiumtitanat.

Die Variation der Elektronendichte durch die Kristallstruktur sorgt dafür, dass sich separate Hügel bilden [17]. Bedingt durch die Oberflächenhöhenvariationen, die einen Fehler von $\Delta d = 0,4$ nm mit sich führen, und Winkelvariationen durch Strahldivergenz ($\Delta\alpha = 0,02^\circ - 0,6^\circ$) und Streuung ($\Delta\alpha \approx 0,05^\circ$) ist es nicht möglich, solche Einflüsse mit dem Rasterkraftmikroskop gezielt zu untersuchen. Die Orientierungseffekte würden immer durch die obigen Fehler überdeckt werden. Die einzige Möglichkeit, einen Einfluss der Elektronendichte unterscheidbar zu messen, wäre nahe dem Schwellwert der Hügelbildung zu messen. Hierfür müsste die Simulation so gut sein, dass man weiß, unter welchen Orientierungen gerade noch die Erzeugung eines Hügels möglich ist. Bei anderen Orientierungen sollte die Hügelkette nicht mehr beobachtbar sein. Dadurch würde man, abhängig von der Orientierung der Kristallrichtungen der Probe im Bezug zum Strahl, unterschiedliche Fluenzen auf der Oberfläche zählen. Um sicherzugehen, dass die Probe auch wirklich getroffen wurde, ist es sinnvoll, eine weitere Probe als Referenz mitzubestrahlen, die einen kleineren Schwellwert für die Erzeugung von Hügelketten aufweist (z. B. Titandioxid).

Eine mögliche andere Erklärung für die Ausbildung von separierten Hügeln ist eine Rayleigh-Instabilität [177]. Die Rayleigh-Instabilität ist ein von Rayleigh beschriebenes Phänomen in einem Flüssigkeitsstrahl (*jet of fluid*). Der kontinuierliche Wasserstrahl zerfällt irgendwann in kleine relativ einheitliche Tropfen. Als Ursachen für die Instabilität werden zum einen Kapillarkräfte angeführt, die zu einem Zusammenschnüren des Flüssigkeitszylinders führen und einen Zerfall in einzelne kugelförmige Tropfen begünstigen. Die Entstehung kann aber erst durch eine Beschreibung von wellenartigen Störungen des Systems verstanden werden.

5 Diskussion

Nichols und Mullins definierten charakteristische Wellenlängen, um das Auseinanderbrechen eines Festkörperzylinders in einzelne Kugeln zu beschreiben [178], deren Formen sich abhängig vom Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis unterscheiden können [179, 180].

Für einen Zylinder mit einem ursprünglichen Radius R_0 und einer sinusartigen Störung $\Delta R_0 \cdot \sin(\frac{2\pi x}{\lambda})$ mit der Wellenlänge $\lambda > \lambda_{krit} = 2\pi R_0$ wird mit der Zeit ein spontaner Anstieg in der Amplitude der Störung erwartet. Das schnellste Wachstum ist bei einem Wert von $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_{krit}$ zu finden [181, 182]. Der Festkörperzylinder zerfällt dann in eine Reihe von Kugeln mit einem mittleren Abstand von λ_m und einem Durchmesser von $D = 3,78 \cdot R_0$ [181].

Die Erklärung für die Hügelkettenbildung ist dann nicht, dass einzelnen Kanäle von Strontiumtitanat aus tiefen Schichten horizontal aus der Oberfläche hervorstößen. Vielmehr bildet sich ein flüssiger Zylinder an der Oberfläche aus, dessen Ausdehnung beispielsweise mit dem 3DTTM-Modell simuliert werden kann (s. für die Ausdehnung an der Oberfläche beispielsweise die Simulation in Abbildung 4.12). Durch Oberflächenspannungen und eine periodische Störung, vermittelt über die Variation der Temperatur durch die Variation des Bremsvermögens im Festkörper [17], zerfällt die zylindrische Struktur in einzelne Hügel. Die zusätzliche Ausbildung von Strontiumoxidclustern, die beim Heizvorgang entstehen und sich bevorzugt an Stufenkanten anlagern [103], erfolgt dabei bevorzugt an den kleinen Tropfen an der Oberfläche, wodurch der Eindruck der Hügelbildung verstärkt wird. Unter theoretischen Gesichtspunkten kann man dieses Verhalten zukünftig durch Molekulardynamiksimulationen näher untersuchen. Ähnliche Untersuchungen wurden für Sinterprozesse bereits vorgenommen [183]. Auch im Zusammenhang mit Modifikationen von Platinanopartikeln unter Beschuss mit schnellen schweren Ionen wurden Rayleighinstabilitäten zur Erklärung der Veränderungen, damals in einer amorphen Siliziumoxidmatrix, herangezogen [184]. Experimentell muss der Fokus der Auswertung dann stärker auf die Abstände zwischen den Hägeln gelegt werden.

Es ist bekannt, dass im geheizten Strontiumtitanat Sauerstoffstörstellen erzeugt werden, die zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen [185–187]. In den gängigen Theorien wird die Leitfähigkeit der Probe als ein entscheidender Parameter für die Bildung von Spuren im Material angesehen. Neben den Messungen an unbehandelten Proben wurden daher Proben zunächst geheizt und anschließend

bestrahlt. Proben, die über 750 °C geheizt wurden (Probe STO(7/A1) bei 810 °C, Probe STO(7/B1) bei 780 °C und Probe STO(7/C1) bei 750 °C)¹, zeigten weiterhin die Abhängigkeit der Hügelkettenlänge vom eingestellten Winkel, allerdings nahm die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Hügelketten ab (s. Anhang A5 Tabelle A.9 und Tabelle A.10). Die genannten Proben sind unter den gleichen Bedingungen wie die auf 550 °C geheizte Probe STO(7/D1) und die auf 450 °C geheizte Probe STO(7/E1) bestrahlt worden. Diese zeigen das sonst beobachtete Verhalten der Fluenz und Hügelkettenbildung (s. Anhang A.9 und A.10). Eine versehentliche Unachtsamkeit bei der Bestimmung der Fluenz kann ausgeschlossen werden.

Je nach Entstehungsmechanismus für die Hügel können dabei unterschiedliche Ansätze als Erklärung herangezogen werden. Die Erhöhung der Leitfähigkeit sorgt innerhalb des *Thermal-Spike*-Modells für ein schnelleres Abklingen der Temperatur. Dadurch werden die für die Erzeugung der Hügel verantwortlich gemachten Temperaturen nicht mehr erreicht, ein Schmelzprozess findet nur noch in einem kleineren Bereich oder gar nicht mehr statt. Die Reichweite der Anregung d sollte demnach verringert werden, was eine Ausbildung von kürzeren Hügelketten mit sich brächte. Ein solches Verhalten wird aber nicht beobachtet.

Ginge man davon aus, dass die Leitfähigkeit sich nicht als globale Größe, sondern nur lokal geändert hätte, würde man eine breite Längenverteilung erwarten. Auch dies ist nicht der Fall.

Im Rahmen der Coulomb-Explosions-Modells sollte sich der Schwellwert für die Erzeugung von Modifikationen ebenfalls ändern. In dieses Modell gehen die Ladungsträgerdichten des Materials direkt ein (s. Gleichung 2.9 bis 2.11). Die Erhöhung der Konzentrationen von Sauerstoffstörstellen stellt eine Änderung der Ladungsträgerdichte dar. In diesem Fall würde man eine Veränderung des Anregungsdurchmessers erwarten und ebenfalls eine damit einhergehende Änderung der winkelabhängigen Spurlänge. Man hat demnach eine ähnliche Argumentation wie im *Thermal-Spike*-Modell. Auch dies kann die Beobachtungen nicht komplett erklären.

Mit einer etwas anderen Herangehensweise ist das beobachtete Verhalten möglicherweise erklärbar. Wie man in Abbildung 4.7 sieht, hat sich die Oberfläche des

¹ Die Temperaturwerte wurden über ein Thermoelement am Manipulator bestimmt. Es stellte sich zu einem späteren Zeitpunkt an anderen Probensystemen mit einem Pyrometer heraus, dass deutlich höhere Temperaturen erreicht werden.

5 Diskussion

Strontiumtitanatkristalls durch das Heizen verändert. Während bei unbehandelten Kristallen eine relativ körnige Oberfläche mit ausgefrachten Terrassen beobachtet wird (s. Abbildung 4.8), sieht man bei der auf 810 °C geheizten Probe¹ die wellenartige Terrassenstruktur mit vergleichsweise glatten Stufen. Auf den Terrassen sind die in den Grundlagen beschriebenen Hügel aus Strontiumoxid zu finden, die einen Durchmesser von knapp 50 nm aufweisen, aber nicht dem Bestrahlungsprozess zugeordnet werden und typisch für im Ultrahochvakuum geheizte Strontiumtitanatkristalle sind [102–104]. In der Literatur wird ebenfalls beschrieben, dass das Heizen von Strontiumtitanat im Ultrahochvakuum zu einem Titan- und Sauerstoffverlust an der Oberfläche führt, während die Strontiumkonzentration an der Oberfläche zunimmt.

Für die Ausbildung der strontiumdominierten Oberfläche durch das Heizen der Probe werden zwei mögliche Prozesse angeführt: ein Sublimations- und/oder ein Segregationprozess. Die Sublimation geht mit einer Dissoziation an der Oberfläche einher. Unterschiedliche Sublimationsraten rühren von unterschiedlichen Dissoziationsenergien her, die eine Nicht-Stöchiometrie an der Oberfläche bewirken. Die Segregation erfolgt über elastische und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Festkörperatomen an der Oberfläche oder an Grenzschichten. Unterschiedlich starke Wechselwirkungen verursachen unterschiedliche Bildungsenergien für Kationen- und Anionenstörstellen. Stöchiometrieunterschiede im Segregationsprozess können dann entstehen, wenn eine Gruppe von Kationen oder Anionen bevorzugt zur Oberfläche wandert, wobei die Segregation nicht nur die Stöchiometrie an der Oberfläche, sondern auch in tieferen Schichten beeinflussen wird [188]. Dabei geben Liang et al. an, dass mittels Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie für den Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C kein Segregationsprozess beobachtet werden konnte und die Dissoziationsenergie von Strontium größer sein muss als die des Titans im Strontiumtitanat. Die Segregation erfolgt erst bei Temperaturen über 1300 °C [188].

Ein weiterer Punkt ist, dass theoretische Berechnungen zeigen, dass eine Strontiumoxidterminierung weniger stabil auf der Oberfläche ist als eine Titandioxidterminierung [189]. Dies deckt sich mit den Beobachtungen in den Flugzeitmassenspektren unter MeV-Beschuss, die eine Emission von in erster Linie Strontium und Strontiumoxiden zeigen, während Titan nicht zerstäubt wird. Auch die

¹ Der Temperaturwert ist unterschätzt und liegt im Bereich von 1000 °C.

Beobachtung von Gräben erfolgte in erster Linie bei Strontiumtitanat, also in Anwesenheit von Strontiumoxid.

Festzuhalten ist, dass bei den geheizten Proben die Oberfläche dahingehend verändert wird, dass sich eine Strontiumoxidterminierung ausbildet, auf der Strontiumoxidinseln entstehen können. Bei Liang et al. wird dies mit einer bevorzugten Sublimation von Titan erklärt [188], was im Widerspruch zu den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen von Flugzeitmassenspektren unter MeV-Beschuss steht. Der MeV-Beschuss führt, so das *Thermal-Spike*-Modell, zu einem thermischen Prozess und sollte demnach vergleichbar mit den geheizten Proben sein. Die Beobachtung von Gräben in Strontiumtitanat im Gegensatz zur Titanoberfläche spricht für ein bevorzugtes Zerstäuben von Strontiumoxid.

5.2.2 Gräben und Zerstäubung

Bedingt durch die gute Auflösung des Rastersondenmikroskops und die Ultrahochvakuumbedingungen in der Kammer in Darmstadt konnte eine neue Modifikation entdeckt werden. Die Rasterkraftmikroskopiebilder zeigen, dass eine Grabenbildung vor den Hügelketten, also nahe am Eintrittsbereich des Projektils, beobachtbar ist (s. Abbildung 4.8). Diese Gräben sind unterschiedlich stark ausgeprägt und sichtbar. Die Uranbestrahlung mit dem höchsten Bremsvermögen $S \approx 48 \text{ keV/nm}$ zeigte die Grabenbildung am deutlichsten. Die Gräben sind relativ stabil und können auch an Luft analysiert werden. Da das Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskops in Duisburg weniger gut als das des Ultrahochvakuum-Rasterkraftmikroskops in Darmstadt ist (s. Parameter in Abschnitt 3.2), sind die Bilder des Lufrasterkraftmikroskops von deutlich schlechterer Qualität. Nur die schärfsten Spitzen (SSS-NCHR, NanoWorld AG) und in wenigen Einzelfällen die normalerweise verwendeten PPP-NCHR-Spitzen ermöglichten eine Analyse der Gräben mit dem Lufrasterkraftmikroskop. Dabei reichten kleinste Verunreinigungen oder Klebstoffreste¹ auf der Oberfläche aus, um die Qualität der Spitzen zu verändern, was einen Austausch der Spitze zur Folge hatte. Trotz dieser experimentellen Schwierigkeiten konnte eine Beschusswinkelabhängigkeit der Gräben nachgewiesen werden (s. Abbildung 4.9).

Analog zu der Auswertung bei der Winkelabhängigkeit der Hügelbildung ist für

¹ Teilweise wurden die Proben aufgeklebt. Der Kleber veränderte sich beim Ionenschuss und war als Verunreinigung auf der Probe zu beobachten.

5 Diskussion

die Grabenbildung ebenfalls eine Reichweite der Anregung d_{Graben} bestimmt worden. Diese beträgt für den Fall der Bestrahlung mit Blei und einem Bremsvermögen von 25 keV/nm $d_{Graben} = 2,49 \text{ nm} \pm 0,13 \text{ nm}$. Dieser Wert ist als eine erste Abschätzung zu sehen. Der Wert kann, ebenso wie die Reichweite der Anregung zur Hügelbildung d , vom Bremsvermögen abhängen und somit für höhere Werte des Bremsvermögens ansteigen.

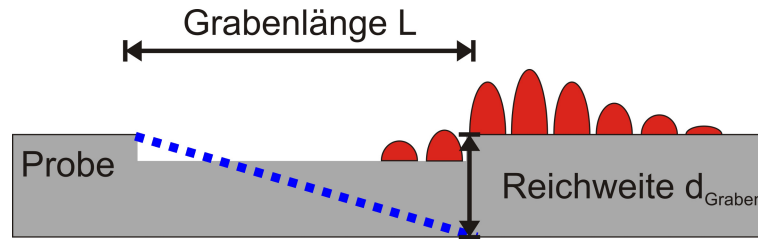


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Grabens in Strontiumtitanat. Die blau angedeutete Ionenflugbahn bildet die Hypotenuse eines Dreiecks mit der Grabenlänge L als eine Kathete und der Reichweite der Anregung d_{Graben} als zweite Kathete. In Rot ist die Hügelbildung angedeutet.

Der Wert von d_{Graben} ist ein Durchmesser der Anregung um die Trajektorie. Man könnte demnach erwarten, dass dieser Wert ungefähr mit der gemessenen Grabentiefe korreliert. Diese Reichweite d_{Graben} ist jedoch deutlich größer als die gemessenen Tiefen der Gräben (s. Schematische Darstellung in Abbildung 5.1). Diese lagen für alle beobachteten Fälle in der Größe von $0,3 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ und betreffen damit nur die erste Atomlage der Strontiumtitanatoberfläche (Gitterkonstante $a = 0,3906 \text{ nm}$ [96]). Lediglich bei der Uranbestrahlung aus Abbildung 4.8 d wurde eine Tiefe von $0,7 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ gemessen, was weitere Atomlagen mit einschließt.

Die Unterschiede zwischen d_{Graben} und den Tiefen der Gräben können darin begründet liegen, dass die tatsächliche Grabentiefe gar nicht komplett mit dem Rasterkraftmikroskop gemessen werden kann, sondern durch die Hügelbildung verfälscht wird. Es konnte innerhalb des Grabens eine Hügelbildung beobachtet werden (s. Abbildung 4.8 d und deutlicher 5.2).

Die Grabenlänge kann nur so lange bestimmt werden, wie die Grabentiefe t größer als die Hügelhöhe h ist. Je weniger flach der Bestrahlungswinkel wird, desto größer muss dieses Verhalten ins Gewicht fallen. Dies macht eine korrekte Bestimmung der Reichweite d_{Graben} sehr schwierig, da die Grabenlänge für größere Winkel immer stärker unterschätzt würde. Hinzu kommt, dass Effekte durch

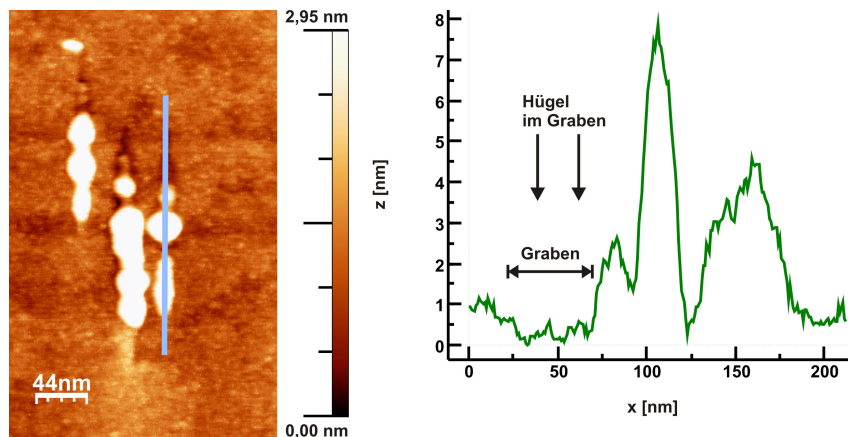


Abbildung 5.2: Links ist ein Ausschnitt aus dem Rastersondenmikroskopiebild aus Abbildung 4.8 d. Rechts ist ein entsprechendes Linienprofil, in dem die Hügel im Graben als leichte Erhebungen zu sehen sind. Es folgen bei $x \approx 80$ nm und $x \approx 110$ nm zwei höhere Hügel, wobei letzterer wieder auf das Grabenniveau absinkt.

Oberflächenrauigkeiten, wie sie im Abschnitt 5.2.1 bereits diskutiert wurden, bei kleinen Werten für die Reichweite d stärker ins Gewicht fallen. Auch hierdurch würde die Grabenlänge L deutlich stärker beeinflusst werden.

Die Beobachtung der Hügelbildung innerhalb des Grabens lässt den Schluss zu, dass die Hügelbildung zeitlich nach der Grabenbildung erfolgt. Über die genauen zeitlichen Abläufe kann derzeit aber nur spekuliert werden.

Ein wichtiger Punkt ist zudem, dass zwischen Hügeln ebenfalls eine Grabenbildung beobachtet werden kann (s. Abbildung 4.8 e und in Ansätzen auch in 5.2). Dieses Verhalten belegt wiederum, dass die Grabenlänge zum Teil massiv unterschätzt wird, da sie durch die Hügelbildung überblendet wird. Bei dem genannten Bild 4.8 e muss dazu gesagt werden, dass zu Beginn der Hügelketten keine Gräben detektiert worden sind. Allerdings erscheinen die Hügel im ersten Drittel des Bereichs nahe dem Einschlagpunkt an der Oberfläche sehr viel kleiner.

Ein mögliches Szenario für die ablaufenden Prozesse sieht folgendermaßen aus. Das einfliegende Projektil dringt in den Festkörper ein und deponiert dort die Energie mit den entsprechenden Modellen aus Abschnitt 2.1.3, wobei hier nicht genau gesagt werden kann, welches der Modelle besser passt. Unabhängig von dem angewendeten Modell gibt es zwei Prozesse, einen, der mit Teilchenemission verknüpft ist und für die Grabenbildung verantwortlich ist, und einen Prozess, der zu einem Schmelzen bzw. zu einer lokalen Materialausdehnung führt und für die Hügelbildung verantwortlich ist. Die Grabenbildung scheint zeitlich vor der

5 Diskussion

Hügelbildung abzulaufen, wofür die Hügel im Graben ein Indiz sind. Innerhalb dieser Vorstellung erscheint es möglich, dass der Graben durch den Schmelzprozess bzw. die lokale Materialausdehnung überdeckt wird, was zum einen die Löcher zwischen den Hügelketten erklären kann und zum anderen das Fehlen des Grabens in Abbildung 4.8 e erklärt.

In der Auswertung ist aus dem fehlenden Material des Grabens eine Zerstäubungsausbeute Y bestimmt worden. Diese sollte, bedingt durch das Unterschätzen von Grabenausdehnungen, kleiner oder gleich der tatsächlichen Ausbeute sein. In Abbildung 4.10 ist dies dargestellt. Aus den Ausdehnungen der Gräben sind Volumen bestimmt worden. Um diese untereinander und mit Literaturwerten zu vergleichen, ist es notwendig, die Winkelabhängigkeit herauszurechnen. Dazu ist der über Fluenzvergleiche (s. Gleichung 4.4 und Diskussion 5.1.2) bestimmte Winkel verwendet worden. Die Volumen sind mit der Teilchenzahldichte und einem Gewichtungsfaktor multipliziert worden. Der Gewichtungsfaktor berücksichtigt das prozentuale Auftreten der Gräben vor den Hügelketten. Hier geht eine Interpretation der Daten ein. Geht man davon aus, dass nur die Gräben zur Zerstäubungsausbeute beitragen, macht das Einrechnen dieses Gewichtungsfaktors Sinn. Dabei impliziert man, dass nur Gräben existieren, die man im Rasterkraftmikroskopbild sieht. Der andere Ansatz, ohne diesen Gewichtungsfaktor, geht davon aus, dass man beispielsweise mit der Spitze nicht jeden Graben abbildet und dennoch vor jeder Hügelkette ein Graben existiert. Beide Ansätze haben ihre Berechtigung, da viele Rasterkraftmikroskopiebilder mit dem Lufrasterkraftmikroskop aufgenommen wurden und daher die Qualität der verwendeten Spitze nicht eine hundertprozentige Aufnahme eines jeden Grabens gewährleistet. Auf der anderen Seite kann man selbst bei hoher Bildqualität, etwa bei Aufnahmen mit dem Ultrahochvakuum-Rasterkraftmikroskop, nicht vor jeder Hügelkette einen Graben ausmachen. Gerade diese letzte Tatsache bewegte mich dazu, die aus den Gräben berechneten Ausbeuten mit der prozentualen Häufigkeit der Beobachtung von Gräben vor den Hügelketten zu gewichten. Die Tabelle mit den hier verwendeten Daten ist dem Anhang zu entnehmen. Abbildung 4.10 zeigt die mittlere gewichtete Ausbeute Y in Abhängigkeit vom Bremsvermögen des Materials.

Folgende Aussagen können festgehalten werden: Die bestimmten Ausbeuten sind mit einem großen Fehlerbalken versehen. Jeder Wert der Grabenausdehnung lie-

fert einen gewissen Prozentsatz an Messunsicherheit, der auf statistische Schwankungen des eigentlichen Mechanismus hinter der Grabenerzeugung sowie auf Messfehler (Winkel aus Fluenzbestimmung, die Rasterkraftspitze hat eine gewisse Ausdehnung, die zu einer Faltung der Spitzen- und Oberflächentopographie führt, Längenänderungen durch Oberflächenrauigkeiten) zurückzuführen ist. Die Größenordnung der Zerstäubungsausbeute ist jedoch für die Bestrahlung mit Blei und Xenon nahe den Werten von Matsunami [107]. Die Goldbestrahlungen lieferten deutlich kleinere Werte für die Zerstäubungsausbeuten. Hier gibt es zwei Einflüsse. Zum einen wurden nur sehr wenige Gräben detektiert, was zu einem kleinen Gewichtungsfaktor führt. Zum anderen wurden die mit Gold bestrahlten Proben alle mit dem Lufrasterkraftmikroskop vermessen, was eine Auswertung durch die niedrigere Qualität der Bilder schwieriger gestaltete. Der Goldwert ist somit als Ausreißer zu betrachten und wird daher in der Abbildung mit einer Klammer versehen. Die Auswertung der Uranbestrahlung gestaltete sich einfacher. Hier waren in 98 % der Fälle Gräben vor den Hügelketten auszumachen. Bei einigen Ketten konnte man die Gräben nicht sehen, weil es sich um eine Aneinanderreihung von zwei Hügelketten handelte.

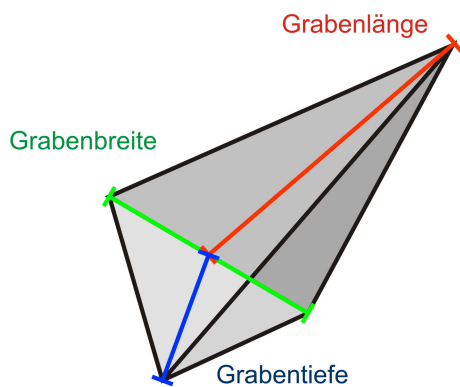


Abbildung 5.3: Die Gräben bei der Uranbestrahlung weisen eine annähernd pyramidenförmig Struktur auf. Die entsprechenden Größen des Grabens sind im abgebildeten Schema eingezeichnet.

Der Wert der Zerstäubungsausbeute wurde aber mit einem Formfaktor von $1/6$ gewichtet, weil die hier beobachteten Gräben eine pyramidenförmige Struktur hatten. Hierbei unterschätzt der experimentelle Wert den von Matsunami bestimmten Verlauf für das Verhalten der Zerstäubungsausbeute in Abhängigkeit von dem elektronischen Bremsvermögen um den Faktor ≈ 6 . Das bedeutet, der Formfaktor und der Unterschied sind nahezu exakt gleich. Dies ist jedoch ein Zufall. Eine durch die Hügelbildung innerhalb des Grabens erfolgende Unterschätzung des Grabenvolumens ist wahrscheinlicher. Ein eventuelles Spitzenartefakt, die Rastersondenmikroskopspitzen sind pyramidenförmig, ist ebenfalls eine mögliche Erklärung für die Beobachtung. Was dagegen spricht,

5 Diskussion

ist, dass diese pyramidenförmige Struktur nur bei den Gräben auftaucht. In Abbildung 5.2 etwa sieht man einen kleinen Hügel im oberen linken Sektor des Bildes, vor dem kein Graben zu sehen ist. Dabei handelt es sich um eine Verunreinigung auf der Probe, die nicht auf den Ioneneinschlag zurückzuführen ist. Die Gräben an sich unterscheiden sich in ihrer Größe und Ausprägung. Auch dies spricht gegen eine Spitzenartefakt (s. Abbildung 5.4).

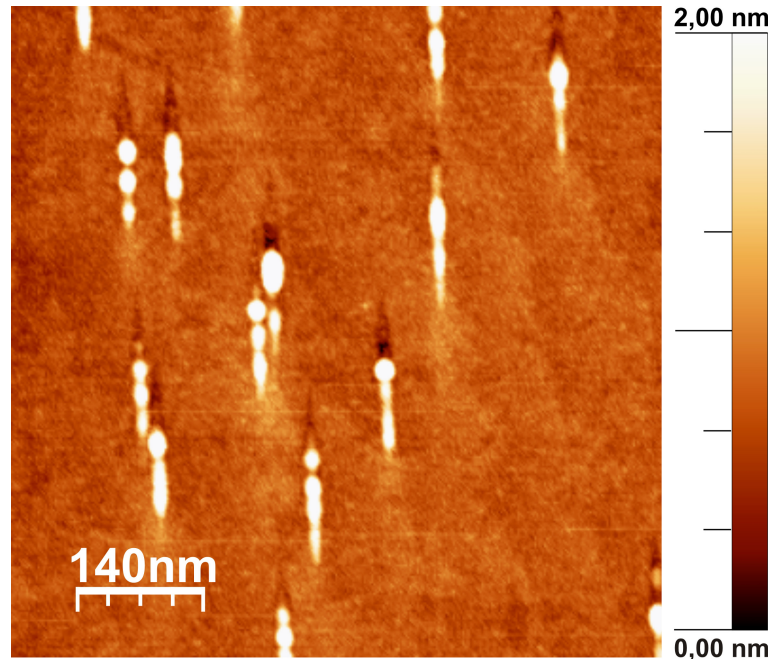


Abbildung 5.4: Ausschnitt aus dem Rastersondenmikroskopiebild von Abbildung 4.8 d für die Bestrahlung von Strontiumtitanat mit 4,8 MeV/u $^{238}\text{U}^{29+}$. Die Grabenform an sich ist als dunkel erscheinendes Dreieck erkennbar, das zu Beginn flacher (heller) erscheint als zum Ende hin. Zwischen den einzelnen Gräben gibt es jedoch Unterschiede, die gegen ein Spitzenartefakt als Ursache für die Form sprechen.

Die Größenordnungen der vorgestellten Ausbeuten stimmen zumindest mit Literaturwerten überein, wenngleich die Messung, sofern die Interpolation der Anpassungsfunktion angebracht ist, eine tatsächliche Ausbeute eher unterschätzt. Insgesamt hat man mit der hier präsentierten Methode einen direkt beobachtbaren Zusammenhang von fehlendem Material und Zerstäubung unter MeV-Ionenbeschuss. Die üblichen Messungen der Zerstäubungsausbeute werden für gewöhnlich mit sogenannten „*catcherfoils*“, also Auffangfolien, gemacht. Dabei wird das zerstäubte Material aufgefangen und anschließend analysiert. Der Nachteil bei dieser Messmethodik ist, dass nicht alle emittierten Teilchen die Auffangfolien erreichen und dort auch haften bleiben. Man denke beispielsweise an die mögliche

Emission von Sauerstoff in Strontiumtitanat. Eine solche Messreihe für die Zerstäubungsausbeute von Strontiumtitanat unter Zuhilfenahme von Auffangfolien unter MeV-Beschuss stellen die Daten von Matsunami dar [106, 107]. Diese Daten werden mit einer Genauigkeit von 30 % angegeben. Allerdings ist die hier vorgestellte Methode mit dem Rasterkraftmikroskop natürlich eine Messung, die einzelne Ioneneinschläge beobachtet. Die Mittelung erfolgt hier, je nach Anzahl der Bilder und Einschläge pro μm^2 , über 20 bis 200 Einschläge. Matsunamis Messungen sind Mittelungen über $\approx 0,5 \cdot 10^{14}$ Teilchen.

Insgesamt hat man mit der Untersuchung der Gräben eine Möglichkeit, direkt aus Strukturdefekten an der Oberfläche eine Verbindung zu emittierten Teilchen zu ziehen.

Die sich anschließende Fragestellung ist, ob dieses Verhalten auf andere Systeme übertragbar ist. Dazu wurde das dem Strontiumtitanat sehr ähnliche Titandioxid untersucht. Dieses zeigt ein abweichende Verhalten in Bezug auf die Grabenbildung. Strontiumtitanat und Titandioxid sind beides Isolatoren mit ähnlichen Bandlücken. Beide weisen die für Isolatoren typische Hügelbildung auf (s. Abbildung 4.4.1). Dennoch wurden vor den Hügelketten im Titandioxid bei gleicher Rasterkraftspitze und ähnlichem Bremsvermögen keine Grabenbildung vor den Hügelketten festgestellt, obwohl dies von den Verdampfungstemperaturen her hätte erwartet werden können (s. Simulationen). Erst bei einer Goldbestrahlung konnte im Bereich zwischen den Ketten ein Anzeichen für eine Grabenbildung gefunden werden. Dieses Verhalten ist daher näher untersucht worden. Einmal sind Simulationen mit dem Code von Osmani durchgeführt worden. Experimentell wurden die beim Ionenbeschuss emittierten Teilchen über das Flugzeitmassenspektrometer direkt bestimmt.

Die erste Idee zur Erklärung der Grabenbildung ist ein durch Sublimation oder Sieden getriebener Prozess. Die Ausmaße der Gräben sollten dann mit den Dimensionen des Überschreitens der Sublimations- oder Siedetemperaturen des simulierten Kristalls korrelieren. Im Flugzeitmassenspektrum sollte (und wird auch) ein höherer Anteil an Neutralteilchen detektierbar sein, da bei der Sublimation bzw. dem Verdampfen ein erhöhter Anteil von neutralen Teilchen die Oberfläche verlässt. Da diese Phasenübergänge zeitlich erst nach dem Eintreten eines thermischen Gleichgewichts (s. Abbildung 2.2) ablaufen können ($\Delta t \approx 10$ ps), sollte die Ionisierungswahrscheinlichkeit sich kaum von der einer geheizten Probe

5 Diskussion

unterscheiden.

Betrachtet man die Grabenbildung innerhalb der für die Hügelbildung bereits diskutierten Möglichkeit einer Rayleigh-Instabilität, so kann der Graben dadurch erklärt werden, dass ein ellipsoider Bereich an der Oberfläche geschmolzen ist. Nahe dem Einschlagpunkt ist die Beweglichkeit des Materials durch die höhere Temperatur deutlich größer (s. Simulation Abbildung 4.12). Das flüssige Material will seine Oberflächenspannung minimieren und zieht sich zusammen, wobei das Material an der dem Einschlagspunkt näheren Seite beweglicher ist und dadurch weiter zur Mitte der Spur gezogen werden kann. Hinzu kommt, dass der Hügel vermutlich aus Strontiumoxid besteht und man an der Oberfläche eine erhöhte Strontiumkonzentration hat. Bei hohen Temperaturen bildet sich dann eine Phase aus Strontiumoxid und β Sr_2TiO_4 aus (s. Phasendiagramm in [98]). Das angenommene flüssige Strontiumoxid und das β Sr_2TiO_4 können zudem eine Grenzfläche bilden, die die Bewegung noch beeinflussen kann. Dies deckt sich damit, dass die Gräben nur eine Atomlage tief sind (abgesehen von den Gräben bei der Uranbestrahlung, hier hat man aber auch ein höheres Bremsvermögen). Da Titandioxid nur zwischen den Hügeln mögliche Gräben zeigt (s. Abbildung 4.29) und nicht vor den Hügelketten wie bei Strontiumtitanat (s. Abbildung 4.27), kann ein Temperaturgradient als einzige treibende Kraft zur Erzeugung des Grabens ausgeschlossen werden. Wäre dies der Fall, müsste bei Titandioxid ebenfalls die Grabenbildung vor den Hügelketten stärker ausgeprägt sein. Ein Grenzflächeneffekt erscheint daher förderlich für die Grabenentwicklung. Eine solche Grenzfläche kann zudem als Barriere für elektronische Transportphänomene dienen. Dadurch kann der Abkühlprozess zwischen einer flüssigen Strontiumoxidphase und einer β Sr_2TiO_4 zudem gehemmt werden und beispielsweise Sublimationsprozesse begünstigen. Ein selektiver Sublimationsprozess wird etwa für die Entstehung von Gräben in Siliziumcarbit [190] und Galliumnitrid [191] angenommen. Bei Galliumnitrid existiert keine flüssige Phase [192]. Galliumnitrit zerfällt bei Temperaturen über 1050 °C zu Gallium und Stickstoff, wobei der Stickstoff im Ultrahochvakuum direkt abgepumpt wird. Zurück bleiben sollte demnach nur das Gallium.

Die Frage bleibt, warum sich mal Gräben, mal Hügel und manchmal beides ausbilden. Für die Bildung von Hügeln, sei es im Bild der Rayleigh-Instabilität oder durch Variationen der Elektronendichte, muss immer eine flüssige Phase vorhanden sein. Im Modell der Rayleigh-Instabilität spielt dann die Kapillarkraft und

eine Störung des flüssigen Systems eine Rolle. Im Bild von Akcöltekin et al. [17] ist die Variation des Bremsvermögens entscheidend. Wenn keine flüssige Phase vorhanden ist, setzt höchstens eine Sublimation ein und Gräben entstehen. Sollte dies der Fall sein, müsste es einen Schwellwert geben, ab dem dieser Phasenübergang möglich ist. Der Phasenübergang von fest zu flüssig steht dabei bei den meisten Materialien vor dem Übergang in die Gasphase, wobei hierbei natürlich immer das genaue Phasendiagramm im Einzelfall betrachtet werden muss. Im Bild der Variation des Bremsvermögens kann die Grabenbildung nur durch die Sublimation erklärt werden, während das Modell der Rayleigh-Instabilität dies nicht voraussetzt. Dies ist zum Beispiel dahingehend interessant, dass es bei Titandioxid wohl eine Hügelbildung und ein Grabenbildung zwischen den Hügeln gibt, aber es kein signifikantes Titansignal unter MeV-Beschuss im Sekundärneutralteilchenmassenspektrum und dem Sekundärionenmassenspektrum gibt (s. Abbildungen 4.30 und 4.31).

5.2.3 Simulationen mit dem Zweitemperaturen-Modell

In Kapitel 4.2 sind die Ergebnisse mehrerer Simulationsrechnungen vorgestellt worden. Diese sind auch schon bei in die Diskussion für die Hügel- und Grabenbildung eingeflossen. Nun soll hier diskutiert werden, wie zuverlässig die Simulationen sind und welche Schwierigkeiten auftreten können.

Direkt zu Beginn von Kapitel 4.2 wurden die Simulationsparameter vorgestellt. Die Vielzahl der für die Simulation verwendeten Parameter macht es schwer, den Einfluss einzelner Fehler in der Wahl der Parameter richtig einzuschätzen. Die Parameter wurden nach Vorgaben von Osmanis Ausarbeitung und mit in der Literatur abgeschätzten Größen sinnvoll gewählt. Zwei Temperaturreservoirs für das Elektronen- und Gittersubsystem wurden eingebunden. Dies soll die experimentellen Gegebenheiten widerspiegeln, dass die Probe durch die Umgebung auf Raumtemperatur gekühlt werden kann.

Eine Schwierigkeit im Umgang mit den Simulationsdaten zeigt sich in der Auswertung der Daten. Im Zweitemperaturenmodell werden gewisse Annahmen gemacht, die experimentell nur sehr schwierig haltbar sind. So geht man etwa direkt im ersten Zeitschritt (0,5 fs) davon aus, dass die Elektronenverteilung mit einer Temperatur beschrieben werden kann und dass diese dann sofort an das Gittersystem koppelt. Das macht es schwierig, die Temperaturskala und die Zeitskala zu Beginn der Simulation richtig miteinander zu verknüpfen. Ein solches Verhalten beschrieb Osmani bereits in seiner Dissertation [87]. Dabei wurde unter anderem gezeigt, dass für den Bereich hoher elektronischer Anregung, ungefähr 1 nm vom Zentrum der Primärionentrajektorie, für ungefähr 100 fs keine Temperaturwerte definiert werden können.

Damit eng verbunden ist die Frage nach dem Zeitpunkt, an dem man die mögliche Abschätzung der Spurenausdehnung, egal ob Graben oder Hügelbildung, abliest. Zudem ist es schwierig, woran man die räumliche Ausdehnung festmacht. Im Ergebnisteil wurde dies dadurch kenntlich gemacht, dass eine minimale und eine maximale Abschätzung angegeben wurden, bei denen nur die Wahl der Ausdehnung in eine der x-Richtungen als Bezugspunkt geändert wurde. Nutzt man dies, um die experimentellen Daten der Hügelbildung mit den Simulationsdaten zu vergleichen, führt dies zu einer zunächst guten Übereinstimmung (s. Abbildung 4.14), ähnlich wie in [12].

Beim Prozess der Grabenbildung jedoch werden alle Werte unterschätzt. Dies

kann mit dem im Abschnitt 5.2.2 bereits diskutierten Verhalten erklärt werden, dass die Grabenbildung zeitlich vor der Hügelbildung liegt und Gräben deshalb von Hügeln aufgefüllt werden. In der Simulation für 4,8 MeV/u Gold unter 3° aus Abschnitt 4.2 wird dies ebenfalls klar. Die Dauer des Verbleibs der Temperatur des Gittersystems oberhalb der Schmelztemperatur ist mit $\Delta t \approx 5$ ps deutlich länger als der Verbleib oberhalb der Siedetemperatur mit $\Delta t \approx 2$ ps.

Die Grabenbreiten der Simulationen und die experimentell bestimmten Grabenbreiten stimmen in Tabelle 4.2 im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Die Breite wird durch Hügel aus tieferen Schichten nicht so stark beeinflusst. Hier gilt analog zu der Länge, dass die Grabenbreite b nur so lange bestimmt werden kann, wie die Hügelbreite b kleiner ist. Die typischen Breiten der Gräben liegen in derselben Größenordnung wie die Hügelbreiten im Bereich von 10 nm. Bei den Tiefen der Gräben ($\approx 0,3$ nm) und Hügelhöhen (bis 8 nm) ist dies nicht der Fall. Die Simulation von Titandioxid sagt ebenfalls eine Grabenbildung voraus. Die Frage ist nur, warum man diese im Rasterkraftmikroskop nicht sieht und wenn, dann erst nach einigen Nanometern, also nicht vor den Hügeln.

Eine mögliche Erklärung für das Verhalten ist das Folgende: Es gibt neben dem Phasenübergang in die Gasphase einen zweiten Prozess, der diesen Vorgang erst anstößt. So braucht man für den Phasenübergang immer einen Nukleationskeim. Wenn beispielsweise ein zusätzlicher Prozess abläuft, der mit einer Emission von Teilchen einhergeht, sollte dies als Nukleationskeim für einen Phasenübergang in die Gasphase ausreichen. Beim Titandioxid ist dieser Prozess unterbunden oder weniger stark ausgeprägt, weshalb er erst zeitlich später ausgelöst wird.

Eine andere Möglichkeit ist, dass beide Systeme sich annähernd gleich verhalten und der Unterschied in den verschiedenen Temperaturen der Phasenübergänge zu finden ist. Die Temperatur für das Sieden von Titandioxid liegt bei 3225 K, die von Strontiumtitanat existiert nicht, weshalb die Siedetemperatur von Strontiumoxid mit 3500 K verwendet wurde. Da jedoch die Siedetemperatur von Strontiumoxid deutlich höher ist, sollte dies nicht der ausschlaggebende Punkt sein.

Im Rahmen der in den vorherigen Abschnitten bereits angeführten Rayleigh-Instabilität wären Siedetemperaturen von untergeordneter Bedeutung. Hier kann die Grabenbildung und die Länge des Grabens auf den Mechanismus des Zusammenziehens, getrieben durch die Oberflächenspannung, zurückgeführt werden.

5 Diskussion

Um die Simulationsdaten noch einmal deutlich mit experimentellen Befunden zu verknüpfen, kann aus den Breiten und Längen der simulierten Siedetemperaturkonturen ebenfalls analog zu Gleichung 4.7 eine Ausbeute bestimmt und mit den Daten in Abbildung 4.10 verglichen werden. Als Grabentiefe wird dabei einfach eine Atomlage, also 0,4 nm, angenommen, was sich mit den experimentellen Befunden gut deckt. Als Wert für die Länge wird dabei die maximale Abschätzung aus Tabelle 4.1 verwendet. Für die Xenon-, Gold- und Uransimulation stimmen

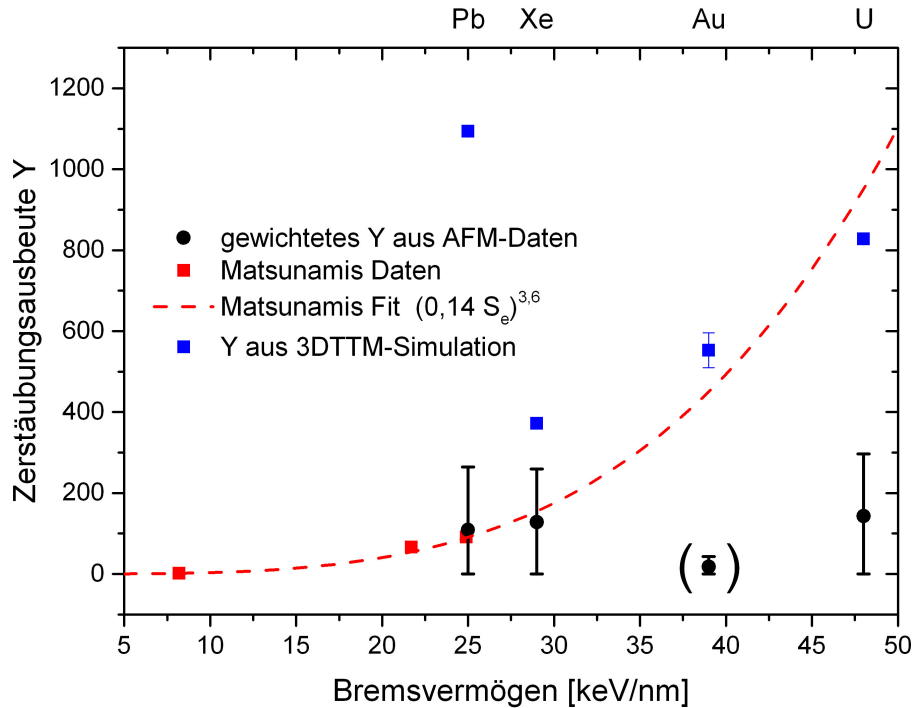


Abbildung 5.5: Aus den Gräben berechnete Zerstäubungsausbeute Y aus Abbildung 4.10 zusammen mit den berechneten Ausbeuten aus den Dimensionen der simulierten Siedetemperaturkonturen.

die errechneten Ausbeuten relativ gut mit dem Trend von Matsunami überein. Dies unterstützt die Aussage, dass die Gräben durch Hügelbildung überdeckt werden und somit ihre Länge stark unterschätzt wird. Keine Übereinstimmung gibt es jedoch mit der Simulation für die Bleibestrahlung. Die Ausbeute aus den Simulationen ist um den Faktor 10 zu groß. Hier müssen die wichtigen Größen angeführt werden, die als Ursache für diesen Faktor infrage kommen. Dazu zählen die Werte des nuklearen (S_n) und elektronischen Bremsvermögens (S_e). Zudem werden die maximalen Reichweiten r angeregter Elektronen angegeben, die aus dem Term der Anregung in [137] stammen. Dort wird die Reichweite r über ein

Potenzgesetz mit dem maximal möglichen Energietransfer auf das Elektron durch den folgenden Ausdruck beschrieben:

$$r = 6 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot \left(\frac{2m_e c^2 \beta \cdot (1 - \beta^2)}{\text{keV}} \right)^{1,667} / \rho \quad (5.1)$$

mit der Elektronenmasse m_e , der Lichtgeschwindigkeit c , dem Verhältnis $\beta = v/c$ von Projektilgeschwindigkeit v und Lichtgeschwindigkeit c und der Materialdichte $\rho = 5,1 \text{ g/cm}^3$ für Strontiumtitanat. Auch soll das Verhältnis $\beta = v/c$, also die Geschwindigkeit, und die gesamte kinetische Energie der Projektile angeführt werden.

Projektil	kinetische Energie [MeV]	β	S_n [keV/nm]	S_e [keV/nm]	r [nm]
Blei	116	3,5 %	0,4	25	16
Xenon	653	10 %	0,04	29	556
Gold	946	10 %	0,07	39	556
Uran	1142	10 %	0,1	48	556

Tabelle 5.1: Tabelle mit diversen Angaben zu den blauen Simulationsdatenpunkten aus Abbildung 5.5.

Die Daten zeigen, dass sich die Projektilgeschwindigkeit in der Simulation für eine Bleibestrahlung am Beschleuniger in Frankreich (GANIL) deutlich von den Geschwindigkeiten der übrigen Projektile (von der GSI) unterscheidet. Dies sorgt in den Simulationsrechnungen für einen deutlichen Unterschied in der Größe der maximalen räumlichen Ausdehnung r des Anregungsterms. Die Summe der in die Simulation eingebrachten Energie pro zurückgelegter Wegstrecke des Projektils wird auf den Wert des Bremsvermögens aus SRIM-Simulationen normiert. Eine größere räumliche Ausdehnung der Anregung hat damit lokal eine geringere Energiedichte im Elektronensubsystem zur Folge. Für den Fall des Bleiprojektils bleibt das Elektronensubsystem in einem räumlich kleinen Bereich deutlich heißer und es dauert länger, bis die Energie in Form von Wärme abtransportiert ist. Dies wird im zeitlichen Verhalten in den Simulationen deutlich. Während bei der Simulation der 1° -Goldbestrahlung nach 1900 ps die Siedetemperatur von 3500 K unterschritten wird, ist dies im Falle der 1° -Bleiprojektilsimulation erst nach 3500 ps der Fall. Die Problematik in der Simulation besteht demnach in der Dichte der deponierten Energie durch den verwendeten Ausdruck von Waligorski.

5.2.4 Massenspektrometrie

Im Kapitel 4.3 und im Abschnitt 4.4.2 sind die Ergebnisse der Massenspektrometrie an Strontiumtitanat und Titandioxid präsentiert worden. Je nach Anwendungsbereich ist man bei den Massenspektren an unterschiedlichen Messgrößen interessiert (s. Gleichung 3.4). In dieser Arbeit ist das Ziel verfolgt worden, die Zerstäubungsausbeute Y_{Mat} beziehungsweise die aus den Signalintensitäten des Flugzeitmassenspektrometers ableitbare Ionisierungswahrscheinlichkeit (s. Gleichung 4.12) zu ermitteln sowie die Zusammensetzung der emittierten Teilchen zu bestimmen, um Rückschlüsse auf den Emissionsprozess zu ziehen. Bei anderen Experimenten, etwa bei Untersuchungen biologischer oder anderer organischer Proben, steht die Bestimmung der Konzentration θ_{Mat} eines Stoffes im Fokus der Untersuchung. Beim Strontiumtitanat und Titandioxid können allerdings die Konzentrationen der einzelnen Komponenten als annähernd homogen innerhalb der Ausdehnung der Primärionenstrahlen (keV und MeV) mit typischen Strahldurchmessern von 1 mm bis 2 mm angenommen werden.

Im Abschnitt 4.3.1 sind die SIMS-Signale von Strontiumtitanat, welches mit verschiedene Projektilen beschossen wurde, präsentiert worden, um eine Vorstellung von der Zusammensetzung der emittierten Teilchen zu bekommen und Unterschiede zwischen den Projektilen aufzuzeigen. Unabhängig von den Projektilen in den Abbildungen 4.17 bis 4.20 sind die Verunreinigungspeaks für Natrium und Kalium sowie der Strontiumpeak und die Strontiumoxidpeaks (diverse Strontium-Sauerstoffverbindungen) eindeutig auszumachen. Bedingt durch die Massenauflösung, zumindest in den gezeigten Spektren für die Daten aus Darmstadt, ist bei jedem Strontiumoxidpeak nicht eindeutig zu unterscheiden, ob ein Wasserstoffatom mit am Strontiumoxid vorhanden ist. Da der Peak sehr breit ausläuft, spricht einiges dafür (s. Abbildung 4.18).

Die zweite wichtige Aussage aus den Daten ist, dass Titanionen und Titanoxidionen deutlich in den Spektren mit atomaren Projektilen (Bi^+ , Bi^{3+} und Ar^+) im keV-Regime zu sehen sind, während die Emission von Titan(oxid)ionen bei Cluster- und MeV-Beschuss im Vergleich zu Strontiumionen deutlich verringert beziehungsweise nicht beobachtbar ist. Dies spricht sehr stark für einen speziesselektiven Zerstäubungsmechanismus bei der Bestrahlung mit schnellen schweren Ionen.

Ein Konzentrationseffekt für Strontium und Titan spielt, wie bereits erwähnt, eine untergeordnete Rolle. Bedingt durch den Messmodus in Darmstadt sind die Oberflächen jeweils mit keV- und mit MeV-Ionen abwechselnd bestrahlt worden. Mögliche Fluenzeffekte (s. beispielsweise [193]) können somit nicht erfasst werden, allerdings stellt diese Methode sicher, immer ein annähernd stöchiometrisches Mischungsverhältnis an der Oberfläche zu analysieren. Bei den in Duisburg vorgenommenen Messungen wurden die Proben zwischen den Messungen ebenfalls zerstäubt, um eine saubere Oberfläche zu gewährleisten. Konzentrationseffekte wären demnach lediglich für Verunreinigungen wie Natrium oder Kalium oder organische Reste zu erkennen. Über die Normierung des Spektrums auf einen Peak wurde ein Effekt durch die Anzahl der Projektile bzw. des Primärionenstroms (I_P) innerhalb eines Spektrums herausgerechnet. Effekte können also nur auf Unterschiede in Zerstäubungsausbeuten Y und Ionisierungswahrscheinlichkeiten α zurückgeführt werden.

Eine Ursache der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten und Zerstäubungsausbeuten muss im Anregungsprozess der Oberfläche durch das Primärion zu finden sein. Ein Parameter ist hierbei der Energieeintrag in die Oberfläche, der über die Simulation mit SRIM abgeschätzt wird. Bei den einatomigen Projektilen 5 keV Ar^+ und 30 keV Bi^+ und dem sehr kleinen Cluster 30 keV Bi_3^+ findet der Energieeintrag im Wesentlichen über den nuklearen Anteil des Bremsvermögens statt. Das bedeutet, die Energie wird über direkte Stöße und die damit einhergehenden linearen Stoßkaskaden (s. Abbildung 2.3 b) im Festkörper deponiert. Die nuklearen Anteile des Bremsvermögens betragen hierbei $S_{n, 5 \text{ keV Ar}} = 750 \text{ eV/nm}$ und $S_{n, 30 \text{ keV Bi}} = 3,55 \text{ keV/nm}$. Für Cluster kann nicht so ohne Weiteres ein Wert des Bremsvermögens mit SRIM berechnet werden. Die absoluten Signalintensitäten normiert auf den Projektilstrom sind aber für den Strontiumpeak bei der Bestrahlung mit Bi_3 etwa doppelt so hoch wie die mit einfachem Bi-Beschuss (s. Abbildung A.25). Die Signale beim Argon₁₀₀₀-Cluster sind ungefähr eine Größenordnung kleiner als beim Bi-Beschuss. Das nukleare Bremsvermögen von 4,8 MeV/u Au beträgt 76 eV/nm, also ein Faktor 10 unterhalb des Wertes von 5 keV Ar.

Der dominierende Bremsprozess unter MeV-Beschuss ist das elektronische Bremsen, also ein Energieeintrag in das Elektronensubsystem. Die entsprechenden Werte des elektronischen Bremsvermögens der Projektile in Strontiumtitanat lassen

5 Diskussion

sich der Abbildung 4.1 entnehmen. Für 4,8 MeV/u Au beträgt der Wert ≈ 39 keV/nm. Er ist damit etwa 10- bis 50-mal größer als die Werte des nuklearen Bremsvermögens der übrigen Projektile. Deren Werte des elektronischen Bremsvermögens betragen 100 eV/nm für 5 keV Ar und 350 eV/nm für 30 keV Bi.

Aus einem einfachen Vergleich der Werte für das nukleare und elektronische Bremsvermögen kann der Schluss gezogen werden, dass die Emission von Titan und Titanverbindungen in erster Linie nur durch direkte Stöße der Projektile mit dem Zielmaterial vermittelt wird. Wenn dies der Fall ist, würden die Titansignale im MeV-Beschuss nach Gleichung 2.7 um den oben erwähnten Faktor 10 kleiner sein als beim keV-Beschuss. In Abbildung A.13 ist der Titanhauptpeak ca. 9 cts/rep für die keV-Bestrahlung hoch. Ein um den Faktor 10 kleinerer Wert geht im Rauschen der Basislinie (≈ 3 cts/rep, s. Abbildung A.12 für den MeV-Beschuss) unter.

Zudem ist die Desorptionsenergie von Strontiumoxid etwa halb so groß wie die von Titandioxid auf der Strontiumtitanatoberfläche [189]. Ein durch Desorption getriebener Prozess, in den die Desorptionsenergie exponentiell eingeht, führt dann dazu, dass die Ausbeute von Strontium quadratisch mit der Ausbeute von Titan korreliert. Dies ist mit ein möglicher Grund, dass die Signale von Titan und Strontium sich stark unterscheiden und der große Unterschied in der Zerstäubungsausbeute Y zu finden ist.

Für die Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit wurden die in Abschnitt 4.3.2 vorgestellten Ergebnisse verwendet. Zu diesem Zweck werden das mit einem Laser nachionisierte Neutralteilchensignal und das Ionensignal verglichen, um aus ihrem Verhältnis die Ionisierungswahrscheinlichkeit zu bestimmen.

In Tabelle 4.3 wurden die ausgewerteten Ergebnisse zusammengefasst. Im Fokus stehen hierbei die Daten zum Titan- und Strontiumpeak. Titan hat eine Ionisierungsenergie von 6,8281 eV, Strontium von 5.6949 eV [29]. Beide Atome sollten demnach, sofern sie die Oberfläche verlassen, durchaus mit dem Laser nachionisiert werden können.

Für Titan ist im Argon-keV-Spektrum kein Neutralteilchensignal auszumachen A.13, dagegen aber bei Strontium. Das SNMS-Signal bei Strontium ist aber sehr klein (≈ 2 cts/rep) gegenüber dem SIMS-Signal (≈ 40 cts/rep). Unter MeV-Beschuss sieht dies anders aus. Hier kann zunächst einmal kein Titansignal gemessen werden, weder im SIMS (Abbildung 4.17) noch im SNMS (Abbildung

A.12). Das Strontiumsignal im MeV-Beschuss dagegen zeigt einen eindeutigen Neutralteilchenpeak von ca. 7 cts/reps gegenüber den 28 cts/reps beim Strontiumionenpeak (s. Abbildung A.18).

Man kann festhalten, dass die Laserleistung ausgereicht hat, Neutralteilchenpeaks des Strontiums nachzuionisieren. Allerdings ist das Neutralteilchensignal insgesamt sehr klein, weshalb bislang keine quantitativ belastbaren Aussagen getroffen werden können. Hierfür muss die Laserleistung groß genug sein, um die vollständige Nachionisation neutraler Teilchen zu gewährleisten. Ein Experiment mit einer erhöhten Laserintensität wurde durchgeführt, allerdings stand nur der MeV-Kalziumstrahl zur Verfügung, der im MeV-Beschuss keine signifikanten Signale des Strontiumtitanats zeigte. Im keV-Spektrum war der Neutralteilchenpeak von Strontium ebenfalls wieder sehr klein (s. Abbildung 4.25). Aus den Ergebnissen können damit folgende Schlüsse gezogen werden: Der keV- und MeV-Beschuss zeigt Unterschiede in der Ionisierungswahrscheinlichkeit von Strontium, da unter MeV-Beschuss im Verhältnis zum Ionensignal deutlich mehr Neutralteilchen nachgewiesen werden können. Die Größe des Unterschiedes kann nur mit der Gleichung 4.14 abgeschätzt werden, was in der Tabelle mit dem Wert Υ durchgeführt wurde. Da die keV-SNMS-Signale sehr klein sind, ist man in einem Bereich, wo die Lasereffizienz c gegen Null strebt (wenn keine Neutralteilchen vorhanden sind, bedeutet das, dass diese nicht nachionisiert werden können und wie eine nicht vorhandene Nachionisierungseffizienz gewertet werden, beziehungsweise dies denselben Einfluss auf die Gleichung wie eine verschwindende Nachionisierungseffizienz hat). Daher muss dieser Wert von $\alpha_{keV} \approx 6 \pm 3\alpha_{MeV}$ nur als grober Richtwert gesehen werden.

Ganz eindeutig ist der Unterschied in der Ionisierungswahrscheinlichkeit von Titan erkennbar. Die Tatsache, dass im MeV-Beschuss in erster Linie nur Strontiumverbindungen detektiert werden, deutet auf einen speziesselktiven Zerstäubungsprozess hin. Dies steht im Einklang mit den theoretischen Berechnungen von Cheng et al. [189], wonach die Strontiumoxidterminierung weniger stark an der Oberfläche gebunden ist als die Titandioxidterminierung.

Die Bildung von Hügeln in Strontiumtitanat hat einen Schwellwert bei ≈ 7 keV/nm. Dieser Schwellwert ist ebenfalls in den Flugzeitmassenspektren zu finden. Bestrahlungen mit Kalziumionen und einem Bremsvermögen von ≈ 7 keV/nm zeigen weder den Titanpeak (s. Abbildung 4.21) noch den bei der Goldbestrah-

5 Diskussion

lung mit ≈ 39 keV/nm noch dominierenden Strontiumpeak (s. Abbildung 4.25). Damit kann eine Verknüpfung zwischen der Spurbildung auf der Oberfläche und der Emission von Teilchen hergestellt werden. Im Spektrum ist lediglich ein Peak bei Masse 105, der des Strontiumhydroxids, zu finden. Die Emission von Strontiumhydroxid hat demnach einen anderen Schwellwert. Sein Schmelz- und Siedepunkt ist mit 375 °C und 710 °C deutlich unter den Temperaturen der anderen Komponenten von Strontiumtitanat. Strontiumhydroxid kann auf Reaktionen von Wasser und Strontiumoxid auf der Strontiumtitanatoberfläche zurückgeführt werden. Das Signal ist mit 0,15 cts/reps verglichen mit den Signalen etwa von Kalium (≈ 8 cts/reps) sehr klein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Strontiumtitanat unter MeV-Beschuss Strontium- und Strontiumoxidverbindungen emittiert. Diese liegen im Gegensatz zur keV-Bestrahlung in einem größeren Anteil als Neutralteilchen vor, wobei durch den Mangel an ausreichender Laserleistung keine quantitative Aussage getroffen werden kann. Ein Sublimations- oder Siedeprozess ist als Erklärung für ein solches Verhalten durchaus plausibel. Der Schwellwert ist ein zusätzliches Indiz dafür. Wie bei der Hügel- und Grabenbildung schon diskutiert, ist das Fehlen von Titan und seinen Verbindungen im Spektrum ein deutliches Zeichen dafür, dass die Emission von Titan keine Erklärung für die Bildung einer Strontiumterminierung auf der Oberfläche darstellt.

Im zum Vergleich herangezogenen Titandioxidmassenspektrum findet sich kein eindeutiges Anzeichen für eine Ionenemission unter MeV-Beschuss. Im keV-Beschuss ist ein klares Isotopenmuster erkennbar, das die eindeutige Bestimmung von Titan ermöglicht. Dies findet sich nicht im MeV-Spektrum wieder. Ein sehr kleiner Peak in Abbildung 4.30 bei der atomaren Masse 48 u mit einer Höhe von 0,1 cts/rep ist das einzige Signal, was man mit Titan assoziieren kann. Ein mögliches Neutralteilchensignal in den Abbildungen 4.30 und 4.31 kann durch das Fehlen des entsprechenden Isotopenmusters und die Masseninterferenz mit einem organischen Molekül zunächst nicht eindeutig identifiziert werden. Man erkennt im „Blank-SNMS“ bei Masse 64,5 u einen sehr kleinen Peak. Dieses zeitlich sehr späte Signal, das sogar weit nach der Bestrahlung mit Ionen detektierbar ist, ist auch bei organischen Molekülen beobachtet worden und ein Zeichen für einen thermischen Abdampfprozess. Daher sind die Peaks nicht dem Titanoxidneutralteilchensignal zuzuordnen.

Titandioxid und Strontiumtitanat zeigen beide eine ausgeprägte Hügelbildung. Allerdings kann diese im Fall des Strontiumtitanats mit einer deutlichen Teilchenemission verknüpft werden, wohingegen beim Titandioxid keine signifikanten Emissionen von Teilchen auszumachen sind. In beiden Fällen sollte der Anteil der Zerstäubungsausbeute aus dem nuklearen Bremsprozess detektierbar sein, doch ist der nukleare Bremsanteil beim MeV-Beschuss deutlich geringer (\approx Faktor 10 oder mehr) und damit unterhalb der Nachweisgrenze des Aufbaus. Dies legt den Schluss nahe, der schon in Abschnitt 5.2.2 vorgestellt wurde, dass es zwei Prozesse gibt. Zum einen einen Sublimationsprozess, der nur bei Strontiumtitanat auftritt und mit einer Teilchenemission verknüpft ist, und ein Hügelbildungsprozess, der bei beiden Systemen möglich ist, etwa durch die erwähnte Rayleigh-Instabilität.

5.3 Fazit

Die technischen Ziele wurden erfolgreich umgesetzt. Dazu zählt der Betrieb eines Ultrahochvakuum-Rastersondenmikroskops, der Aufbau zur Kleinwinkelbestrahlung an der GSI in Darmstadt und der Aufbau und Betrieb eines Flugzeitmassenspektrometers. Mit diesem Aufbau konnten Daten aus früheren Arbeiten zur Spurbildung in Strontiumtitanat reproduziert werden und damit die Funktionsfähigkeit des Aufbaus gezeigt werden. Bedingt durch das Auflösungsvermögen des Rastersondenmikroskops und der Vakuumumgebung konnte eine neue Modifikation, der Graben, entdeckt werden.

Die Winkelgenauigkeit und die damit einhergehenden Einflüsse auf die gewünschten Ergebnisse bei der Erzeugung von Nanostrukturen an der Oberfläche wurden in Abschnitt 5.1.2 diskutiert. Dabei konnten verschiedene Methoden zur Bestimmung der Fehler im Winkel α vorgestellt werden. Über die Bestrahlung am M2-Zweig mit dem Goniometer ist die Divergenz des Strahls mit $0,02^\circ$ abgeschätzt worden. Andere Methoden zur Bestimmung der Divergenz sind deutlich schlechter und lassen eine Genauigkeit von $0,6^\circ$ zu, wobei die Probleme in erster Linie in der Auswertung der Daten zu finden sind.

Es ist diskutiert worden, dass eine nachträgliche Bestimmung des Winkels aus den Fluenzen der Rastersondenmikroskopbilder mit einem großen Fehler behaftet ist und nur als grober Richtwert betrachtet werden kann.

Das Flugzeitmassenspektrometer funktioniert und liefert reproduzierbare Mas-

5 Diskussion

senspektren von Ionen und nachionisierten Neutralteilchen. Dabei können die Massenskalen über Verunreinigungen kalibriert werden und Signalintensitäten über die Lasernachionisation miteinander verglichen werden. Die Normierung der Signalintensitäten auf den Primärionenstrom war für die Spektren in Darmstadt anfangs nicht möglich, da die Pulsstruktur des UNILAC-Strahls nicht exakt bekannt gewesen ist. Dafür ist der Modus des „*Pulse Mapping*“ aufgebaut worden. Der Vergleich von SIMS- und SNMS-Peaks innerhalb eines Spektrums durch Verschiebung des Laserpulses umgeht dabei die Problematik und wurde als Methode zum Versuch der Abschätzung der Ionisierungswahrscheinlichkeit angewendet.

Die wissenschaftliche Zielsetzung, die Spurbildung besser zu verstehen, wurde dahingehend diskutiert, dass ein neuer Mechanismus, die Rayleigh-Instabilität als Erklärung zur Hügelbildung an der Oberfläche, eingeführt worden ist. Diese ist ebenfalls im Hinblick auf eine Grabenbildung diskutiert worden. Im Zuge von Simulationen ist dabei die neue Grabenbildung innerhalb des *Thermal-Spike*-Modells untersucht worden. Die Länge der Hügelketten ist dabei in guter Übereinstimmung mit den Simulationen, während die Grabenbildung nicht in Einklang mit den Simulationsdaten gebracht werden kann. Als mögliche Ursache dafür wird der zeitliche Ablauf der Prozesse angeführt: Dabei wird der Graben, erzeugt durch einen Siedeprozess, wieder durch geschmolzenes Material aus den Hügeln gefüllt. Im Modell der Rayleigh-Instabilität kann das durch eine Phasengrenze erklärt werden, bei dem das Substrat, auf dem sich flüssiges Material zu Kugeln zusammenzieht, freiliegend zurückgelassen wird.

Neben den Strukturen an der Oberfläche sind die beim Beschuss mit MeV-Ionen emittierten Sekundärteilchen analysiert und diskutiert worden. Die Analyse zeigt bei Strontiumtitanat ein Strontium- und Strontiumoxidsignal, welche das Massenspektrum dominieren. Diese korrelieren mit dem Schwellwertverhalten für die Spurbildung. Als Erklärung hierfür wurde das aus Heizexperimenten, Rasterkraftmikroskopieuntersuchungen und Rutherford-Rückstreu-Spektren entnommene Verhalten der Terminierung von Strontiumtitanat mit Strontiumoxid angeführt. Durch Heizen der Oberfläche trennt sich Strontiumoxid. Dieses ist weniger stark an der Oberfläche gebunden und kann somit leichter die Oberfläche verlassen. Eine erhöhte Neutralteilchenemission deutet zudem auf einen thermisch dominierten Emissionsprozess hin, der sich vom Beschuss mit keV-Ionen deutlich unterscheidet.

Titandioxid als Vergleichsmaterial zeigt dagegen kein Emissionssignal und keine Grabenbildung vor den Hügelketten, weshalb die Emission von Teilchen und die Hügelbildung als unabhängige Prozesse betrachtet werden.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Entstehung struktureller Veränderungen auf Oberflächen durch Ionenbeschuss, der sogenannten Spuren. Die dazu verwendeten Ionen sind durch eine hohe Masse und Geschwindigkeit geprägt mit kinetischen Energien von einigen 100 MeV. Zur Erreichen des Ziels dieser Arbeit ist am Ende der M-Zweig-Strahllinie des universalen Linearbeschleunigers (UNILAC) eine neue Ultrahochvakuumanlage aufgebaut, getestet und für die Experimente in dieser Arbeit verwendet worden. Zwei Aspekte sind berücksichtigt worden: eine möglichst genaue lokale Untersuchung der Veränderungen nach der Bestrahlung mit schnellen schweren Ionen und die Emission von Teilchen während der Bestrahlung mit schnellen schweren Ionen. Hierfür wurde ein Rastersondenmikroskop für Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie in einer Ultrahochvakuumumgebung aufgebaut. Teil dessen war die Installation eines Bestrahlplatzes, der eine Bestrahlung unter flachen Winkeln ermöglicht, um einen großen Anteil der Ionenflugbahn nahe an die Oberfläche zu bringen.

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens wurde ein Flugzeitmassenspektrometer mit einem Lasersystem zur Nachionisation neutral emittierter Teilchen installiert. Dieses ermöglicht die Analyse der Teilchenemission unter keV- und unter MeV-Beschuss. Bedingt durch die Anregung des Elektronensubsystems wäre es möglich, dass beispielsweise Bindungen geschwächt werden. Aus diesem Grund ist überprüft worden, ob und in welchem Maße sich die Emission von Teilchen unter MeV-Ionenbeschuss von dem Beschuss mit keV-Ionen, bei denen ein anderer Bremsmechanismus im Festkörper bzw. an der Festkörperoberfläche abläuft, unterscheidet.

Strontiumtitanat und, als Vergleichssystem, Titandioxid haben ähnliche Eigenschaften und zeigen eine winkelabhängige Ioneninduzierte Hügelkettenbildung an der Oberfläche. Mit dem neuen Aufbau in Darmstadt konnten die bereits in der Literatur erwähnten Ergebnisse der Kleinwinkelbestrahlung reproduziert werden.

6 Zusammenfassung

Dies diene als Funktionstest der Anlage in Darmstadt. Ein Schwerpunkt ist auf den Zusammenhang zwischen Kettenlängen und Winkel und die Bestimmung der Winkelgenauigkeit gelegt worden. Dabei ist in dieser Arbeit gezeigt worden, welchen Einfluss Effekte wie Oberflächenrauigkeit, Strahldivergenz und laterale Streuung auf die Spurlänge haben und mit welcher Genauigkeit Winkel nachträglich bestimmt werden können.

Neben dem bereits bekannten Ergebnissen der Hügelkettenbildung wird eine neue Veränderung an der Oberfläche beschrieben: die Grabenbildung. Auch diese ist winkelabhängig und wird zum einen in Zusammenhang mit einer Zerstäubung diskutiert und zum anderen über ein Zusammenziehen einer flüssigen Phase auf der Oberfläche im Rahmen einer Rayleighinstabilität erklärt. Die Betrachtung der Zerstäubung erfolgt zum einen über eine Abschätzung des Grabenvolumens und dessen Umrechnung in eine Teilchenzahl. Zum anderen werden die zerstäubten Teilchen direkt mit Hilfe des Flugzeitmassenspektrometers analysiert. Dabei zeigt sich, dass es einen Unterschied in der Emission von Teilchen unter keV- und MeV-Beschuss gibt. Während beim keV-Beschuss, der durch direkte Stöße von Teilchen dominiert ist, sowohl Fragmente von Titan- als auch Strontiumverbindungen nachzuweisen sind und diese im Wesentlichen nur als Ionen emittiert werden, konnte beim MeV-Beschuss des Strontiumtitanats nur eine Emission von Strontiumverbindungen eindeutig nachgewiesen werden. Diese werden zudem mit einem höheren Anteil als Neutralteilchen emittiert. Beim Titandioxid erhält man nur unter keV-Beschuss ein eindeutiges Signal. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist die Tatsache, dass die Emission von Strontiumverbindungen mit der Entstehung von Hügeln im Material korreliert.

Bislang wurden die sich bildenden Ketten aus separaten Hügeln mit einer aus der Gitterstruktur abgeleiteten Variation des Elektronendichte erklärt. Die lokale Änderung der Elektronendichte führt zu einer lokalen Temperaturänderung. Dadurch bilden sich über den Bereichen hoher Elektronendichte heiße Kanäle zur Oberfläche, so die bisherige Theorie. Der Bereich, in dem dies möglich ist, wird über Wärmetransportgleichungen im dreidimensionalen Raum im Rahmen des *Thermal-Spike*-Modells simuliert. Ein Parameter zur Abschätzung, ist hierbei die Schmelztemperatur, die die Grenze des Bereichs, in dem die Hügelbildung ablaufen kann, vorgibt. Als Alternative zu diesem bisherigen Bild wird in dieser Arbeit die Rayleighinstabilität angeführt. Hierbei wird ebenfalls eine flüssige

Phase benötigt, weshalb die Dimensionen der Hügelkette sich mit dem *Thermal-Spike*-Modell decken wird. Der Unterschied hierbei ist, dass die Hügel im Bild der Rayleighinstabilität nicht das Resultat von Kanälen zur Oberfläche darstellen, sondern sich über einen durch Kapillarkräfte und Diffusion getriebenen Prozess bilden. Damit findet dieser Prozess zeitlich relativ spät, also im Piko- bis Nanosekundenbereich, statt. Die Diffusion kann auch die Grabenbildung erklären. Der Graben ist nur wenige Atomlagen tief und stellt dann den Grenzflächenbereich zwischen der festen und flüssigen Phase des Materials dar.

Die Teilchenemission unter MeV-Beschuss wird im Wesentlichen auf einen thermischen Verdampfungsprozess zurückzuführen sein. Da das Strontiumoxid auf der Strontiumtitanatoberfläche weniger stark gebunden ist als das Titandioxid, wird es vorher verdampft. Die Grabenbildung wird durch diesen Effekt noch verstärkt.

7 Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Anlage in Darmstadt funktionstüchtig ist. Sie ermöglicht Bestrahlungsexperimente in einer Ultrahochvakuumumgebung mit der Möglichkeit zur Untersuchung von strukturellen Veränderungen mit dem Rastersondenmikroskop, der chemischen Analyse durch Flugzeitmassenspektrometrie und der Bestimmung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten durch den Vergleich von Massenspektren der Sekundärneutraltelchen und -ionen. Damit wird eine Vielzahl von Experimenten ermöglicht.

Bislang wurden nicht alle technischen Möglichkeiten des Aufbaus ausgeschöpft. Ein Experiment, welches prinzipiell mit den Gegebenheiten am Aufbau in Darmstadt möglich sein sollte, ist die Bestrahlung einer atomaren rekonstruierten Oberfläche wie Silizium 7x7. Ein solches Experiment stellt einen guten Test für die Vakuumbedingungen und das Auflösungsvermögen des Rastersondenmikroskops dar. Bislang ist dies jedoch nicht gelungen, da die Vakuumbedingungen nicht ausreichend waren und die zeitlichen Rahmenbedingungen nicht ideal waren, um ein gutes Mikroskopiebild aufzunehmen. Die Aufnahme von Rastersondenmikroskopiebildern ist teilweise sehr zeitaufwändig, was dem straffen Zeitplan bei Strahlzeiten in Darmstadt nicht entgegenkommt. Auch die Bestrahlung von aufgedampften Strukturen auf Oberflächen ist ein spannendes Arbeitsfeld, um das Verhalten dünner Filme oder kleiner Inseln als niedrigdimensionale Systeme näher zu untersuchen. Die technischen Möglichkeiten sind am Aufbau gegeben. Eine systematische Untersuchung des Emissionsverhaltens verschiedener Systeme, wie Metalle, Metalloxide, Salze und anderer Isolatoren sowie organischer Moleküle, werden mit dem Flugzeitmassenspektrometeraufbau bereits durchgeführt. Eine quantitative Aussage zu Zerstäubungsausbeuten und die Bestimmung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten für diverse Systeme sind mögliche Ziele für die Zukunft. Erste Ansätze dazu wurden in dieser Arbeit bereits vorgestellt.

Die Entstehung von Hügelketten als Resultat einer Rayleighinstabilität kann

zukünftig mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen bestätigt werden. Dazu können mögliche Anfangstemperaturprofile aus dem *Thermal-Spike*-Modell entnommen werden, etwa mit dem Programm, was für die Simulationen in Abschnitt 4.2 verwendet wurde. Auch die von Akcöltekin et al. in [17] bereits vorgenommenen Rechnungen für die elektronendichteabhängige Variation des Bremsvermögens sollten dabei implementiert werden. Das Ziel wäre ein Hybridmodell, ähnlich dem von Medvedev et al. in [86] (s. Abschnitt 2.1.3).

Wichtige Parameter wie der Abstand zwischen Hügeln unter verschiedenen Winkeln und bei unterschiedlichsten Materialien können durch die Experimente mit dem Aufbau geliefert werden.

An der GSI wird der neue CRYRING aufgebaut, der einen größeren Bereich der kinetischen Energie des Projektils abdeckt, als es beim UNILAC der Fall ist. Zudem kann der Ladungszustand der Projektile gewählt werden. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen an Strontiumtitanat und Titandioxid zur Teilchenemission unter keV- und MeV-Beschuss zeigte sich, dass es einen starken Unterschied im Emissionsverhalten gerade des Titans gibt. Um den Einfluss des elektronischen Bremsvermögens deutlicher zu untersuchen, wäre ein Vergleich des Emissionsverhaltens bei gleichem Wert des nuklearen Bremsvermögens und des unterschiedlichen elektronischen Bremsvermögens interessant. Um Oberflächenveränderungen im Bereich höherer Projektilenergien abbilden zu können, sollte der Schwellwert des elektronischen Bremsvermögens überschritten werden. Als Beispielsystem wäre hier Kalziumfluorid mit einem Schwellwert von 5 keV/nm [194] zu nennen, das einmal mit 4,5 keV Bismut und einmal mit 18 MeV Bismut bestrahlt wird. Ein 18-MeV-Bismutstrahl könnte dann vom Beschleuniger bereitgestellt werden, während der 4,5-keV-Bismutstrahl von einer Flüssigmetallionenquelle erzeugt werden kann. Die Simulation mit SRIM liefert in diesem Fall die vergleichbaren Werte des nuklearen Bremsvermögens von jeweils 1,2 keV/nm, während das elektronische Bremsvermögen einmal bei 91 eV/nm und einmal bei 5,2 keV/nm liegt.

Auch wurden Geschwindigkeitseffekte bislang nicht ausführlich untersucht. Der Aufbau in Darmstadt ermöglicht es, Ionen mit 3,6 MeV/u bis 11,4 MeV/u als Projektil zu verwenden. Schaut man sich die Grafik aus der SRIM-Simulation an (s. Abbildung 4.1), so kann man einmal vor und einmal nach dem Maximum des elektronischen Bremsvermögens Strukturveränderungen oder die Teilchenemissi-

on untersuchen. Dabei unterscheidet sich der Impuls, den das Projektil mit sich führt, während die Werte des Bremsvermögens gleich sind. Einen Unterschied gibt es in diesem Fall in der maximalen kinetischen Energie, die ein Elektron mit sich führen kann. Dadurch unterscheiden sich in beiden Punkten die maximalen Reichweiten der angeregten Elektronen. Die Frage hierbei ist, ob dies sich in Unterschieden bei den beobachteten Strukturveränderungen äußert.

Mit Schichtsystemen bestimmter Dicke, wie Salzkristalle auf anderen Salzkristallen oder organische Schichten auf Substraten, können Experimente mit dem Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt werden, um zu sehen, ab welcher Dicke die Teilchen des Substrats nicht mehr detektiert werden können. Daraus kann man die Tiefe, aus denen Teilchen emittiert werden, ableiten und damit weitere Rückschlüsse auf den Zerstäubungsprozess ziehen. Diese Erkenntnisse können mit bestehenden Molekulardynamiksimulationen verglichen werden, um Simulationsparameter besser anzupassen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. O. McCaldin. Ion beams and solid state physics. *Nuclear Instruments and Methods*, 38, 153–164, 1965. doi: 10.1016/0029-554X(65)90125-4.
- [2] G. S. Anderson and R. M. Moseson. Method And Appartus For Cleansing By Ionic Bombardment, 1966. URL <http://www.google.com/patents/US3233137>.
- [3] H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, and R. M. Burger. Ion Bombardment-Cleaning of Germanium and Titanium as Determined by Low-Energy Electron Diffraction. *Journal of Applied Physics*, 26 (2), 252, 1955. doi: 10.1063/1.1721972.
- [4] Y. Kuk, F. M. Chua, P. J. Silverman, and J. A. Meyer. O chemisorption on Cu(110) by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 41 (18), 12393–12402, 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.41.12393.
- [5] O. Züger and U. Dürig. Atomic structure of the alpha-Ga(001) surface investigated by scanning tunneling microscopy: Direct evidence for the existence of Ga₂ molecules in solid gallium. *Physical Review B*, 46 (11), 7319–7321, 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.7319.
- [6] R. E. Honig. Sputtering of Surfaces by Positive Ion Beams of Low Energy. *Journal of Applied Physics*, 29 (3), 549, 1958. doi: 10.1063/1.1723219.
- [7] A. Benninghoven. Analysis of Submonolayers on Silver by Negative Secondary Ion Emission. *physica status solidi (b)*, 34 (2), 169–171, 1969. doi: 10.1002/pssb.19690340267.
- [8] G. Kraft. Tumor therapy with heavy charged particles. *Progress in Particle and Nuclear Physics*, 45, 473–544, 2000. doi: 10.1016/S0146-6410(00)00112-5.

- [9] V. Picq, J. M. Ramillon, and E. Balanzat. Swift heavy ions on polymers: Hydrocarbon gas release. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 146 (1–4), 496–503, 1998. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00497-2.
- [10] Y. Ngono-Ravache. Spectroscopic study of chemical modifications induced by swift heavy ions on polymers: the contribution of the CIRIL Platform and the CIMAP Laboratory. *Journal of Physics: Conference Series*, 629, 012006, 2015. doi: 10.1088/1742-6596/629/1/012006.
- [11] H. Kollmus, M. Bender, W. Assmann, A. Krämer, M. C. Bellachio-ma, and H. Reich-Sprenger. Heavy ion-induced desorption investi-gations using UHV-ERDA. *Vacuum*, 82 (4), 402–407, 2007. doi: 10.1016/j.vacuum.2007.07.062.
- [12] O. Ochedowski, K. Marinov, G. Wilbs, G. Keller, N. Scheuschner, D. Seve-rin, M. Bender, J. Maultzsch, F. J. Tegude, and M. Schleberger. Radiation hardness of graphene and MoS2 field effect devices against swift heavy ion irradiation. *Journal of Applied Physics*, 113 (21), 214306, 2013. doi: 10.1063/1.4808460.
- [13] E. Dartois, J. J. Ding, A. L. F. de Barros, P. Boduch, R. Brunetto, M. Cha-bot, A. Domaracka, M. Godard, X. Y. Lv, C. F. Mejía Guamán, T. Pino, H. Rothard, E. F. da Silveira, and J. C. Thomas. Swift heavy ion irradia-tion of water ice from MeV to GeV energies. *Astronomy & Astrophysics*, 557, 97, 2013. doi: 10.1051/0004-6361/201321636.
- [14] D. P. P. Andrade, A. L. F. de Barros, S. Pilling, A. Domaracka, H. Ro-thard, P. Boduch, and E. F. da Silveira. Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 430 (2), 787–796, 2013. doi: 10.1093/mnras/sts408.
- [15] C. Mejia, M. Bender, D. Severin, C. Trautmann, P. Boduch, V. Borda-lo, A. Domaracka, X. Y. Lv, R. Martinez, and H. Rothard. Radiolysis and sputtering of carbon dioxide ice induced by swift Ti, Ni, and Xe ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 365, 477–481, 2015. doi: 10.1016/j.nimb.2015.09.039.

- [16] E. Akcöltekin, T. Peters, R. Meyer, A. Duvenbeck, M. Klusmann, I. Monnet, H. Lebius, and M. Schleberger. Creation of multiple nanodots by single ions. *Nature Nanotechnology*, 2 (5), 290–294, 2007. doi: 10.1038/nnano.2007.109.
- [17] E. Akcöltekin, S. Akcöltekin, O. Osmani, A. Duvenbeck, H. Lebius, and M. Schleberger. Swift heavy ion irradiation of SrTiO₃ under grazing incidence. *New Journal of Physics*, 10 (5), 053007, 2008. doi: 10.1088/1367-2630/10/5/053007.
- [18] M. Karlusic, S. Akcöltekin, O. Osmani, I. Monnet, H. Lebius, M. Jaksic, and M. Schleberger. Energy threshold for the creation of nanodots on SrTiO₃ by swift heavy ions. *New Journal of Physics*, 12 (4), 043009, 2010. doi: 10.1088/1367-2630/12/4/043009.
- [19] F. Aumayr, S. Facsko, A. S. El-Said, C. Trautmann, and M. Schleberger. Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23 (39), 393001, 2011. doi: 10.1088/0953-8984/23/39/393001.
- [20] P. Apel. Track etching technique in membrane technology. *Radiation Measurements*, 34 (1–6), 559–566, 2001. doi: 10.1016/S1350-4487(01)00228-1.
- [21] S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, T. Roll, H. Lebius, and M. Schleberger. Patterning of insulating surfaces by electronic excitation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267 (8–9), 1386–1389, 2009. doi: 10.1016/j.nimb.2009.01.156.
- [22] A. Zarei, H. Lebius, F. Meinerzhagen, B. Ban-d’Etat, D. Mousson, M. Schleberger, and C. Brown. Scalable, semi-ordered nanostructured surfaces for modulating stem cell response: submitted. *Advanced Healthcare Materials*, 2016.
- [23] N. Itoh, D. M. Duffy, S. Khakshouri, and A. M. Stoneham. Making tracks: electronic excitation roles in forming swift heavy ion tracks. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (47), 474205, 2009. doi: 10.1088/0953-8984/21/47/474205.

- [24] M. Lang, R. Devanathan, M. Toulemonde, and C. Trautmann. Advances in understanding of swift heavy-ion tracks in complex ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19 (1), 39–48, 2015. doi: 10.1016/j.cossms.2014.10.002.
- [25] N. A. Medvedev, R. A. Rymzhanov, and A. E. Volkov. Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48 (35), 355303, 2015. doi: 10.1088/0022-3727/48/35/355303.
- [26] F. Agullo-Lopez, A. Climent-Font, A. Munoz-Martin, J. Olivares, and A. Zucchiatti. Ion beam modification of dielectric materials in the electronic excitation regime: Cumulative and exciton models. *Progress in Materials Science*, 76, 1–58, 2016. doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.06.002.
- [27] H. Hijazi, H. Rothard, P. Boduch, I. Alzaher, F. Ropars, A. Cassimi, J. M. Ramillon, T. Been, B. Ban-d’Etat, H. Lebius, L. S. Farenzena, and E. F. da Silveira. Interaction of swift ion beams with surfaces: Sputtering of secondary ions from LiF studied by XY-TOF-SIMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269 (9), 1003–1006, 2011. doi: 10.1016/j.nimb.2010.12.062.
- [28] H. Hijazi, H. Rothard, P. Boduch, I. Alzaher, A. Cassimi, F. Ropars, T. Been, J. M. Ramillon, H. Lebius, B. Ban-d’Etat, L. S. Farenzena, and E. F. da Silveira. Electronic sputtering: angular distributions of (LiF)_nLi⁺ clusters emitted in collisions of Kr (10.1 MeV/u) with LiF single crystals. *The European Physical Journal D*, 66 (3), 2012. doi: 10.1140/epjd/e2012-20545-3.
- [29] W. M. Haynes, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*. CRC Press, Hoboken, 2015. ISBN 1482208679.
- [30] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler. *SRIM, the stopping and range of ions in matter*. SRIM Co, Chester and Maryland, 2008. ISBN 978-0-9654207-1-6.
- [31] J. F. Ziegler. Interactions of ions with matter, 2015. URL <http://www.srim.org/>. 12.06.2015.

- [32] D. J. O’connor and J. P. Biersack. Comparison of theoretical and empirical interatomic potentials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 15 (1–6), 14–19, 1986. doi: 10.1016/0168-583X(86)90243-0.
- [33] G. Betz and K. Wien. Energy and angular distributions of sputtered particles. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 140 (1), 1–110, 1994. doi: 10.1016/0168-1176(94)04052-4.
- [34] S. K. Sundaram and E. Mazur. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nature Materials*, 1 (4), 217–224, 2002. doi: 10.1038/nmat767.
- [35] P. Sigmund, editor. *Fundamental processes in sputtering of atoms and molecules (SPUT92): Symposium on the occasion of the 250th anniversary of the Royal Danish Academy of Sciences and Letters, Copenhagen, 30 August - 4 September, 1992 : invited reviews*, volume 43 of *Matematisk-fysiske meddelelser*. Kongelige Danske videnskabernes selskab, Copenhagen, 1993. ISBN 87-7304-249-8.
- [36] R. Behrisch and W. Eckstein, editors. *Sputtering by particle bombardment: Experiments and computer calculations from threshold to MeV energies*, volume 110 of *Topics in applied physics*. Springer, Berlin and New York, 2007. ISBN 9783540445005.
- [37] P. Sigmund. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review*, 184 (2), 383–416, 1969. doi: 10.1103/PhysRev.184.383.
- [38] R. P. Webb and I. H. Wilson. Problems using the Sigmund formula for the calculation of sputtering yields. *Vacuum*, 39 (11–12), 1163–1165, 1989. doi: 10.1016/0042-207X(89)91113-5.
- [39] D. A. Young. Etching of Radiation Damage in Lithium Fluoride. *Nature*, 182 (4632), 375–377, 1958. doi: 10.1038/182375a0.
- [40] R. Spohr. Ion track technology – a persisting challenge. *New Astronomy Reviews*, 42 (3–4), 189–203, 1998. doi: 10.1016/S1387-6473(98)00004-9.

- [41] P. Vater, G. Tress, R. Brandt, B. Genswürger, and R. Spohr. Nuclear track microfilters made of mica. *Nuclear Instruments and Methods*, 173 (1), 205–210, 1980. doi: 10.1016/0029-554X(80)90589-3.
- [42] M. Lindeberg, editor. *High aspect ratio microsystem fabrication by ion track lithography*, volume 798 of *Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology*. Acta Universitatis Upsaliensis and Univ.-bibl. [distributör], Uppsala, 2003. ISBN 91-554-5515-8.
- [43] R. M. Papaleo, L. D. de Oliveira, L. S. Farenzena, M. A. de Araujo, and R. P. Livi. Probing thermomechanical behavior of polymers at the nanometer scale with single-ion bombardment and scanning force microscopy. *Physical Review B*, 62 (17), 11273–11276, 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.62.11273.
- [44] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker. *Nuclear tracks in solids: Principles and applications*. University of California Press, Berkeley, 1975. ISBN 0-520-02665-9.
- [45] J. H. Zollondz, D. Schwen, A. K. Nix, C. Trautmann, J. Berthold, J. Krauser, and H. Hofsäss. Conductive nanoscopic ion-tracks in diamond-like-carbon. *Materials Science and Engineering: C*, 26 (5–7), 1171–1174, 2006. doi: 10.1016/j.msec.2005.09.107.
- [46] A. A. Leino, S. L. Daraszewicz, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, B. Afra, and P. Kluth. Structural analysis of simulated swift heavy ion tracks in quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326, 289–292, 2014. doi: 10.1016/j.nimb.2013.10.075.
- [47] M. D. Rodriguez, W. X. Li, F. Chen, C. Trautmann, T. Bierschenk, B. Afra, D. Schauries, R. C. Ewing, S. T. Mudie, and P. Kluth. SAXS and TEM investigation of ion tracks in neodymium-doped yttrium aluminium garnet. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326, 150–153, 2014. doi: 10.1016/j.nimb.2013.10.076.

- [48] M. E. Toimil Molares, J. Brötz, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, C. Trautmann, and J. Vetter. Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 185 (1–4), 192–197, 2001. doi: 10.1016/S0168-583X(01)00755-8.
- [49] M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, and A. Weidinger. Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 216, 1–8, 2004. doi: 10.1016/j.nimb.2003.11.013.
- [50] M. Ali, P. Ramirez, S. Nasir, Q. Nguyen, W. Ensinger, and S. Mafe. Current rectification by nanoparticle blocking in single cylindrical nanopores. *Nanoscale*, 6 (18), 10740, 2014. doi: 10.1039/C4NR02968B.
- [51] T. Yamaki, N. Nuryanthi, H. Koshikawa, M. Asano, S. Sawada, T. Hakoda, Y. Maekawa, K. O. Voss, D. Severin, T. Seidl, C. Trautmann, and R. Neumann. Ion-track membranes of fluoropolymers: Toward controlling the pore size and shape. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 314, 77–81, 2013. doi: 10.1016/j.nimb.2013.05.028.
- [52] N. Stolterfoht, E. Bodewits, R. Hellhammer, Z. Juhasz, B. Sulik, V. Bayer, C. Trautmann, and R. Hoekstra. Dynamics of ion guiding through nanocapillaries in insulating polymers. *Journal of Physics: Conference Series*, 388 (1), 012049, 2012. doi: 10.1088/1742-6596/388/1/012049.
- [53] M. E. Toimil-Molares. Characterization and properties of micro- and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electro-deposition and ion-track technology. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3, 860–883, 2012. doi: 10.3762/bjnano.3.97.
- [54] K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, T. Komatsubara, T. Ikeda, and Y. Ohki. Structure of latent tracks in rutile single crystal of titanium dioxide induced by swift heavy ions. *Journal of Applied Physics*, 100 (4), 044308, 2006. doi: 10.1063/1.2229432.

- [55] N. Khalfaoui, M. Görlich, C. Müller, M. Schleberger, and H. Lebius. Latent tracks in CaF₂ studied with atomic force microscopy in air and in vacuum. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 245 (1), 246–249, 2006. doi: 10.1016/j.nimb.2005.11.138.
- [56] A. S. El-Said, M. Cranney, N. Ishikawa, A. Iwase, R. Neumann, K. Schwartz, M. Toulemonde, and C. Trautmann. Study of heavy-ion induced modifications in BaF₂ and LaF₃ single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 218, 492–497, 2004. doi: 10.1016/j.nimb.2003.12.057.
- [57] A. Müller, R. Neumann, K. Schwartz, and C. Trautmann. Scanning force microscopy of heavy-ion tracks in lithium fluoride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 146 (1–4), 393–398, 1998. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00475-3.
- [58] N. Khalfaoui, J. P. Stoquert, F. Haas, C. Traumann, A. Meftah, and M. Toulemonde. Damage creation threshold of Al₂O₃ under swift heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286, 247–253, 2012. doi: 10.1016/j.nimb.2011.11.047.
- [59] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker. Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids. *Journal of Applied Physics*, 36 (11), 3645, 1965. doi: 10.1063/1.1703059.
- [60] P. K. Haff. Possible new sputtering mechanism in track registering materials. *Applied Physics Letters*, 29 (8), 473, 1976. doi: 10.1063/1.89126.
- [61] H. Mori and H. Fujita. Temperature Dependence of Electron-Irradiation Induced Amorphization of NiTi Alloys. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21 (Part 2, No. 8), 494–496, 1982. doi: 10.1143/JJAP.21.L494.
- [62] A. Barbu, H. Dammak, A. Dunlop, and D. Lesueur. Ion Tracks in Metals and Intermetallic Compounds. *MRS Bulletin*, 20 (12), 29–34, 1995. doi: 10.1557/S0883769400045875. URL http://journals.cambridge.org/article_S0883769400045875.

- [63] E. M. Bringa and R. E. Johnson. Coulomb Explosion and Thermal Spikes. *Physical Review Letters*, 88 (16), 2002. doi: 10.1103/PhysRevLett.88.165501.
- [64] E. M. Bringa. Molecular dynamics simulations of Coulomb explosion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 209, 1–8, 2003. doi: 10.1016/S0168-583X(02)02006-2.
- [65] A. I. Ryazanov, S. A. Pavlov, E. V. Metelkin, and A. V. Zhemerev. Effect of Coulomb explosion on track formation in metals irradiated by heavy ions. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 101 (1), 120–127, 2005. doi: 10.1134/1.2010668.
- [66] I. M. Lifshits, M. I. Kaganov, and L. V. Tanatarov. On the theory of radiation-induced changes in metals. *Journal of Nuclear Energy. Part A. Reactor Science*, 12 (1–2), 69–78, 1960. doi: 10.1016/0368-3265(60)90010-4.
- [67] Z. G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, and M. Toulemonde. The Se sensitivity of metals under swift-heavy-ion irradiation: a transient thermal process. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6 (34), 6733–6750, 1994. doi: 10.1088/0953-8984/6/34/006.
- [68] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166–167, 903–912, 2000. doi: 10.1016/S0168-583X(99)00799-5.
- [69] M. Toulemonde, C. Dufour, and E. Paumier. The Ion-Matter Interaction with Swift Heavy Ions in the Light of Inelastic Thermal Spike Model. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 109 (3), 311, 2006.
- [70] M. Toulemonde, C. Dufour, and E. Paumier. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Physical Review B*, 46 (22), 14362–14369, 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.14362.

- [71] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, and C. Trautmann. Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277, 28–39, 2012. doi: 10.1016/j.nimb.2011.12.045.
- [72] P. Sigmund. Sputtering from elastic-collision spikes in heavy-ion-bombarded metals. *Journal of Applied Physics*, 52 (2), 990, 1981. doi: 10.1063/1.328790.
- [73] H. H. Andersen, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Chaumont, and H. Bernas. Giant Metal Sputtering Yields Induced by 20–5000 keV/atom Gold Clusters. *Physical Review Letters*, 80 (24), 5433–5436, 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.5433.
- [74] N. Itoh. Self-trapped exciton model of heavy-ion track registration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 116 (1–4), 33–36, 1996. doi: 10.1016/0168-583X(96)00006-7.
- [75] N. Itoh. Defect formation in insulators under dense electronic excitation. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 110 (1–2), 19–26, 1989. doi: 10.1080/10420158908214154.
- [76] S. Guizard, P. Martin, G. Petite, P. D’Oliveira, and P. Meynadier. Time-resolved study of laser-induced colour centres in. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8 (9), 1281–1290, 1996. doi: 10.1088/0953-8984/8/9/018.
- [77] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Förster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410 (6824), 65–68, 2001. doi: 10.1038/35065045.
- [78] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski. Laser–solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied Surface Science*, 109–110, 1–10, 1997. doi: 10.1016/S0169-4332(96)00611-3.

- [79] A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Schreiner, and D. von der Linde. Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 85 (6), 3301, 1999. doi: 10.1063/1.369675.
- [80] H. O. Jeschke, M. E. Garcia, and K. H. Bennemann. Microscopic analysis of the laser-induced femtosecond graphitization of diamond. *Physical Review B*, 60 (6), 3701–3704, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.60.R3701.
- [81] E. S. Zijlstra, J. Walkenhorst, and M. E. Garcia. Anharmonic Noninertial Lattice Dynamics during Ultrafast Nonthermal Melting of InSb. *Physical Review Letters*, 101 (13), 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.135701.
- [82] H. O. Jeschke, M. E. Garcia, and K. H. Bennemann. Theory for the Ultrafast Ablation of Graphite Films. *Physical Review Letters*, 87 (1), 2001. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.015003.
- [83] D. S. Ivanov and L. V. Zhigilei. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films. *Physical Review B*, 68 (6), 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.68.064114.
- [84] T. Dumitrica, M. E. Garcia, H. O. Jeschke, and B. I. Yakobson. Selective Cap Opening in Carbon Nanotubes Driven by Laser-Induced Coherent Phonons. *Physical Review Letters*, 92 (11), 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.117401.
- [85] F. Valencia, A. H. Romero, H. O. Jeschke, and M. E. Garcia. Large-amplitude coherent phonons and inverse Stone-Wales transitions in graphitic systems with defects interacting with ultrashort laser pulses. *Physical Review B*, 74 (7), 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.075409.
- [86] N. Medvedev, H. O. Jeschke, and B. Ziaja. Nonthermal phase transitions in semiconductors induced by a femtosecond extreme ultraviolet laser pulse. *New Journal of Physics*, 15 (1), 015016, 2013. doi: 10.1088/1367-2630/15/1/015016.
- [87] O. Osmani. Irradiation effects of swift heavy ions in matter. *Dissertation*, 2011. URL http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-31543/Osmani_Diss.pdf.

- [88] P. Williams. The sputtering process and sputtered ion emission. *Surface Science*, 90 (2), 588–634, 1979. doi: 10.1016/0039-6028(79)90363-7.
- [89] A. Wucher. Formation of atomic secondary ions in sputtering. *Applied Surface Science*, 255 (4), 1194–1200, 2008. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.05.252.
- [90] J. K. Norskov and B. I. Lundqvist. Secondary-ion emission probability in sputtering. *Physical Review B*, 19 (11), 5661–5665, 1979. doi: 10.1103/PhysRevB.19.5661.
- [91] Z. Sroubek. Formation of ions in sputtering. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 44 (3), 317–328, 1989. doi: 10.1016/0584-8547(89)80035-7.
- [92] A. Wucher, B. Weidtmann, and A. Duvenbeck. A microscopic view of secondary ion formation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 303, 108–111, 2013. doi: 10.1016/j.nimb.2012.12.020.
- [93] M. L. Yu. A bond breaking model for secondary ion emission. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 18 (1–6), 542–548, 1986. doi: 10.1016/S0168-583X(86)80085-4.
- [94] G. Slodzian. Some problems encountered in secondary ion emission applied to elementary analysis. *Surface Science*, 48 (1), 161–186, 1975. doi: 10.1016/0039-6028(75)90315-5.
- [95] H. Stöcker. Struktur-Eigenschafts-Korrelationen in Strontiumtitanat. *Dissertation*, 2011.
- [96] L. Cao, E. Sozontov, and J. Zegenhagen. Cubic to Tetragonal Phase Transition of SrTiO₃ under Epitaxial Stress: An X-Ray Backscattering Study. *physica status solidi (a)*, 181 (2), 387–404, 2000. doi: 10.1002/1521-396X(200010)181:2<387::AID-PSSA387>3.0.CO;2-5.
- [97] CrysTec GmbH Kristalltechnologie. Datenblatt SrTiO₃, 2015. URL <http://www.crystec.de/daten/srtio3.pdf>. 28.05.2015.

- [98] L. Amaral, A. M. Senos, and P. M. Vilarinho. Sintering kinetic studies in nonstoichiometric strontium titanate ceramics. *Materials Research Bulletin*, 44 (2), 263–270, 2009. doi: 10.1016/j.materresbull.2008.06.002.
- [99] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Perovskite-Type Oxides—the New Approach to High—Tc Superconductivity. *Angewandte Chemie*, 100 (5), 757–770, 1988. doi: 10.1002/ange.19881000542.
- [100] V. Große. Ladungsträgertransport in epitaktischen Strontiumtitanat-Schichten für den Einsatz in supraleitenden Bauelementen. *Dissertation*, 2011.
- [101] H. Ohta, Y. Masuoka, R. Asahi, T. Kato, Y. Ikuhara, K. Nomura, and H. Hosono. Field-modulated thermopower in SrTiO₃-based field-effect transistors with amorphous 12CaO7Al₂O₃ glass gate insulator. *Applied Physics Letters*, 95 (11), 113505, 2009. doi: 10.1063/1.3231873.
- [102] T. Matsumoto, H. Tanaka, T. Kawai, and S. Kawai. STM-imaging of a SrTiO₃(100) surface with atomic-scale resolution. *Surface Science*, 278 (3), 153–158, 1992. doi: 10.1016/0039-6028(92)90659-T.
- [103] Y. Liang and D. A. Bonnell. Structures and chemistry of the annealed SrTiO₃(001) surface. *Surface Science*, 310 (1–3), 128–134, 1994. doi: 10.1016/0039-6028(94)91378-1.
- [104] Q. D. Jiang and J. Zegenhagen. SrTiO₃(001) surfaces and growth of ultra-thin GdBa₂Cu₃O_{7–x} films studied by LEED/AES and UHV-STM. *Surface Science*, 338 (1–3), 882–888, 1995. doi: 10.1016/0039-6028(95)00643-5.
- [105] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma. Atomic control of SrTiO₃ surface for perfect epitaxy of perovskite oxides. *Applied Surface Science*, 107, 102–106, 1996. doi: 10.1016/S0169-4332(96)00512-0.
- [106] N. Matsunami, M. Sataka, and A. Iwase. Electronic sputtering of oxides by high energy heavy ion impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 193 (1–4), 830–834, 2002. doi: 10.1016/S0168-583X(02)00912-6.

- [107] N. Matsunami, M. Sataka, A. Iwase, and S. Okayasu. Electronic excitation induced sputtering of insulating and semiconducting oxides by high energy heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 209, 288–293, 2003. doi: 10.1016/S0168-583X(02)02050-5.
- [108] F. Meinerzhagen, L. Breuer, H. Bukowska, M. Bender, D. Severin, M. Herder, H. Lebius, M. Schleberger, and A. Wucher. A new setup for the investigation of swift heavy ion induced particle emission and surface modifications. *Review of Scientific Instruments*, 87 (1), 013903, 2016. doi: 10.1063/1.4939899.
- [109] L. Breuer, F. Meinerzhagen, M. Bender, D. Severin, and A. Wucher. Time-of-flight secondary neutral & ion mass spectrometry using swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 365, 482–489, 2015. doi: 10.1016/j.nimb.2015.07.117.
- [110] GSI. Bild UNILAC, 2015. URL http://www-bd.gsi.de/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?cache=&w=827&h=346&tok=d44fdc&media=projects:bif-monitor:unilac_bif_new_3.png. 18.07.2015.
- [111] F. Hinterberger. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik ; mit durchgerechneten Beispielen und 105 Übungsaufgaben mit vollständigen Lösungen*. Springer, Berlin and Heidelberg, 2 edition, 2008. ISBN 9783540752813.
- [112] P. Spädtke, J. Bossler, H. Emig, K. D. Leible, C. Mühle, H. Reich, H. Schulte, and K. Tinschert. Ion source development at GSI. *Review of Scientific Instruments*, 69 (2), 1079, 1998. doi: 10.1063/1.1148638.
- [113] K. N. Leung and R. Keller. A high charge state multicusp ion source. *Review of Scientific Instruments*, 61 (1), 333, 1990. doi: 10.1063/1.1141286.
- [114] B. H. Wolf, H. Emig, D. Rück, and P. Spädtke. Investigation of MEVVA ion source for metal ion injection into accelerators at GSI. *Review of Scientific Instruments*, 65 (10), 3091, 1994. doi: 10.1063/1.1144759.

- [115] I. G. Brown, editor. *The physics and technology of ion sources*. Wiley-VCH, Weinheim, 2 edition, 2004. ISBN 9783527603954.
- [116] R. Hollinger, K. Tinschert, A. Adonin, M. Brühl, B. Gutermuth, F. Heymach, R. Lang, J. Mäder, F. Maimone, K. Ochs, J. Pfister, J. Rossbach, P. Schäffer, S. Schäffer, M. Stork, C. Vierheller, A. Wesp, and S. Zulauf. Ion Source Operation at the GSI Accelerator Facility. *GSI Scientific Report*, 2011, 2011.
- [117] GSI. Informationen zu Quellen an der GSI, 2015. URL https://www.gsi.de/de/work/fairgsi/linac_operations/ion_sources/sources/ion_sources.htm?nr=%2Fproc%2Fself%2Fenv%27%22. 17.03.2015.
- [118] U. Ratzinger, K. Kaspar, E. Malwitz, S. Minaev, and R. Tiede. The GSI 36MHz high-current IH-type RFQ and HIIF-relevant extensions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 415 (1–2), 281–286, 1998. doi: 10.1016/S0168-9002(98)00395-7.
- [119] L. Alvarez. Minutes of the Meeting of September 19-21, 1946 at New York. *Physical Review*, 70 (9–10), 784–800, 1946. doi: 10.1103/PhysRev.70.784.2.
- [120] H. H. Gutbrot, editor. *FAIR baseline technical report*. Ges. für Schwerionenforschung mbH (GSI), Darmstadt, 2006. ISBN 3981129806.
- [121] W. Barth. The Injector Systems of the FAIR Project. *Proceedings of LINAC08*, 2008. URL <http://accelconf.web.cern.ch/accelconf/linac08/papers/mo204.pdf>. 17.03.2015.
- [122] A. B. Wittkower and H. D. Betz. Equilibrium-charge-state distributions of energetic ions ($Z > 2$) in gaseous and solid media. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 5 (2), 113–166, 1973. doi: 10.1016/S0092-640X(73)80001-4.
- [123] S. Amirthapandian, F. Schuchart, and W. Bolse. A high resolution scanning electron microscope for in situ investigation of swift heavy ion induced modification of solid surfaces. *Review of Scientific Instruments*, 81 (3), 033702, 2010. doi: 10.1063/1.3316803.

- [124] D. Severin, C. Trautmann, and R. Neumann. The M-Branch, a new UNILAC irradiation facility with in-situ analytical techniques for materials research. *GSI Scientific Report*, 362, 2008.
- [125] M. Lang, F. Zhang, W. Li, D. Severin, M. Bender, S. Klaumünzer, C. Trautmann, and R. C. Ewing. Swift heavy ion-induced amorphization of CaZrO₃ perovskite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286, 271–276, 2012. doi: 10.1016/j.nimb.2011.12.028.
- [126] G. Binnig and C. F. Quate. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56 (9), 930–933, 1986. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [127] Omicron NanoTechnology GmbH, editor. *Variable Temperature UHV STM: Benchmarking UHV STM and AFM Technology*. Druckerei und Verlag Klaus Koch GmbH, 2012.
- [128] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Physica Acta*, 55 (6), 726–735, 1982. doi: 10.5169/seals-115309.
- [129] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49 (1), 57–61, 1982. doi: 10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [130] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69 (2), 668, 1991. doi: 10.1063/1.347347.
- [131] A. Labuda, Y. Miyahara, L. Cockins, and P. H. Grütter. Decoupling conservative and dissipative forces in frequency modulation atomic force microscopy. *Physical Review B*, 84 (12), 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.125433.
- [132] J. C. Vickerman and D. Briggs. *TOF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry*. IM Publications LLP and SurfaceSpectra Limited, 2 edition, 2013. ISBN 9781906715175.
- [133] M. Wahl. *Experimentelle Untersuchung zur Zerstäubung von Metall-Clustern unter Verwendung der UV/VUV-Photoionisation: Dissertation*. Hochschulschrift, 1995.

- [134] ION-TOF GmbH. ToF-SIMS5, 2015. URL <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>. 20.03.2015.
- [135] O. Osmani, N. Medvedev, M. Schleberger, and B. Rethfeld. Energy dissipation in dielectrics after swift heavy-ion impact: A hybrid model. *Physical Review B*, 84 (21), 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.214105.
- [136] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78 (1), 013705, 2007. doi: 10.1063/1.2432410.
- [137] M. P.R. Waligorski, R. N. Hamm, and R. Katz. The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 11 (6), 309–319, 1986. doi: 10.1016/1359-0189(86)90057-9.
- [138] P. Dalton and J. E. Turner. New evaluation of mean excitation energies for use in radiation dosimetry. *Health physics*, 15 (3), 257–262, 1968.
- [139] S. P. Ahlen. Theoretical and experimental aspects of the energy loss of relativistic heavily ionizing particles. *Reviews of Modern Physics*, 52 (1), 121–173, 1980. doi: 10.1103/RevModPhys.52.121.
- [140] CrysTec GmbH Kristalltechnologie. Datenblatt TiO₂, 2015. URL <http://www.crystec.de/daten/tio2.pdf>. 03.11.2015.
- [141] A. Duran, F. Morales, L. Fuentes, and J. M. Siqueiros. Specific heat anomalies at 37, 105 and 455 K in SrTiO₃:Pr. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20 (8), 085219, 2008. doi: 10.1088/0953-8984/20/8/085219.
- [142] H. Ledbetter, M. Lei, and S. Kim. Elastic constants, debye temperatures, and electron-phonon parameters of superconducting cuprates and related oxides. *Phase Transitions*, 23 (1), 61–70, 1990. doi: 10.1080/01411599008241819.
- [143] F. A. Grant. Properties of Rutile (Titanium Dioxide). *Reviews of Modern Physics*, 31 (3), 646–674, 1959. doi: 10.1103/RevModPhys.31.646.

- [144] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, 90 (12), 6156, 2001. doi: 10.1063/1.1415766.
- [145] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48 (5–8), 53–229, 2003. doi: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
- [146] TOPLENT PHOTONICS, 2015. URL <http://www.toplent.com/SrTiO3.htm>. 2.6.2015.
- [147] D. de Ligny and P. Richet. High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO₃ and SrZrO₃ perovskites. *Physical Review B*, 53 (6), 3013–3022, 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.53.3013.
- [148] A. Akkerman and M. Murat. Electron–phonon interactions in silicon: Mean free paths, related distributions and transport characteristics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 350, 49–54, 2015. doi: 10.1016/j.nimb.2015.03.024.
- [149] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1 (1), 2–11, 1979. doi: 10.1002/sia.740010103.
- [150] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, and K. Koumoto. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO₃ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 97 (3), 034106, 2005. doi: 10.1063/1.1847723.
- [151] C. Kormann, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffmann. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 92 (18), 5196–5201, 1988. doi: 10.1021/j100329a027.
- [152] DGUV. GESTIS-Stoffdatenbank, 2016. URL www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp. 01.02.2016.

- [153] B. A. Mamyrin. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *International Journal of Mass Spectrometry*, 206 (3), 251–266, 2001. doi: 10.1016/S1387-3806(00)00392-4.
- [154] L. Breuer. Untersuchungen zur Zerstäubung von Festkörperoberflächen durch keV- und GeV-Ionenbeschuss mit Hilfe von lasergestützter Flugzeit-Massenspektrometrie. *Dissertation*, 2015.
- [155] M. F. Pittenger. Multilineage Potential of Adult Human Mesenchymal Stem Cells. *Science*, 284 (5411), 143–147, 1999. doi: 10.1126/science.284.5411.143.
- [156] J. L. Millan. Alkaline Phosphatases. *Purinergic Signalling*, 2 (2), 335–341, 2006. doi: 10.1007/s11302-005-5435-6.
- [157] K. Kühn. Struktur und Biochemie des Kollagens. *Chemie in unserer Zeit*, 8 (4), 97–103, 1974. doi: 10.1002/ciuz.19740080402.
- [158] M. J. Dalby, S. J. Yarwood, M. O. Riehle, H. J. H. Johnstone, S. Affrossman, and A. S. G. Curtis. Increasing Fibroblast Response to Materials Using Nanotopography: Morphological and Genetic Measurements of Cell Response to 13-nm-High Polymer Demixed Islands. *Experimental Cell Research*, 276 (1), 1–9, 2002. doi: 10.1006/excr.2002.5498.
- [159] M. S. Lord, M. Foss, and F. Besenbacher. Influence of nanoscale surface topography on protein adsorption and cellular response. *Nano Today*, 5 (1), 66–78, 2010. doi: 10.1016/j.nantod.2010.01.001.
- [160] M. Mishra, F. Meinerzhagen, M. Schleberger, D. Kanjilal, and T. Mohanty. Swift Heavy Ion Induced Optical and Electronic Modifications of Graphene–TiO₂ Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (36), 21270–21277, 2015. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07297.
- [161] B. Trauzettel. Von Graphit zu Graphen: Einatomare Kohlenstoffschichten sind ein neues Modellsystem für Elektronen in zwei Dimensionen. *Physik Journal*, 6 (7), 39–44, 2007.
- [162] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman

- Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97 (18), 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [163] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, 84 (3), 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.035433.
- [164] F. Tuinstra. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53 (3), 1126, 1970. doi: 10.1063/1.1674108.
- [165] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. M. Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48 (5), 1592–1597, 2010. doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.057.
- [166] K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, and K. Shima. Structural change induced in TiO₂ by swift heavy ions and its application to three-dimensional lithography. *Physical Review B*, 68 (6), 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.68.064106.
- [167] J. Liu, R. Neumann, C. Trautmann, and C. Müller. Tracks of swift heavy ions in graphite studied by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 64 (18), 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.64.184115.
- [168] S. Akçöltekin, H. Bukowska, T. Peters, O. Osmani, I. Monnet, I. Alzahr, B. Ban d’Etat, H. Lebius, and M. Schleberger. Unzipping and folding of graphene by swift heavy ions. *Applied Physics Letters*, 98 (10), 103103, 2011. doi: 10.1063/1.3559619.
- [169] K. Nishida, M. Osada, H. Takeuchi, I. Yosiaki, J. Sakai, N. Ito, R. Ikariyama, T. Kamo, T. Fujisawa, H. Funakubo, T. Katoda, and T. Yamamoto. Raman Spectroscopy Study of Oxygen Vacancies in PbTiO₃ Thin Films Generated Heat-Treated in Hydrogen Atmosphere. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (9), 7510–7513, 2008. doi: 10.1143/JJAP.47.7510.
- [170] A. Benyagoub and A. Audren. Mechanism of the swift heavy ion induced epitaxial recrystallization in predamaged silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 106 (8), 083516, 2009. doi: 10.1063/1.3236627.

- [171] A. Gupta, R. Singhal, J. Narayan, and D. K. Avasthi. Electronic excitation induced controlled modifications of semiconductor-to-metal transition in epitaxial VO₂ thin films. *Journal of Materials Research*, 26 (23), 2901–2906, 2011. doi: 10.1557/jmr.2011.392.
- [172] S. Kumar, A. Tripathi, F. Singh, S. Khan, V. Baranwal, and D. Avasthi. Purification/annealing of graphene with 100-MeV Ag ion irradiation. *Nanoscale Research Letters*, 9 (1), 126, 2014. doi: 10.1186/1556-276X-9-126.
- [173] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec. Synergetic Effect of MoS₂ and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H₂ Production Activity of TiO₂ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (15), 6575–6578, 2012. doi: 10.1021/ja302846n.
- [174] L. Breuer, F. Meinerzhagen, M. Herder, M. Bender, D. Severin, J. O. Lerach, and A. Wucher. Secondary ion and neutral mass spectrometry with swift heavy ions: Organic molecules. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 34 (3), 130, 2016. doi: 10.1116/1.4943158.
- [175] A. Wucher and A. Duvenbeck. Kinetic excitation of metallic solids: Progress towards a microscopic model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269 (14), 1655–1660, 2011. doi: 10.1016/j.nimb.2010.11.012.
- [176] M. Toulemonde, S. Bouffard, and F. Studer. Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 91 (1–4), 108–123, 1994. doi: 10.1016/0168-583X(94)96200-6.
- [177] L. Rayleigh. On The Instability Of Jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-10 (1), 4–13, 1878. doi: 10.1112/plms/s1-10.1.4.
- [178] F. A. Nichols and W. W. Mullins. Morphological Changes of a Surface of Revolution due to Capillarity-Induced Surface Diffusion. *Journal of Applied Physics*, 36 (6), 1826, 1965. doi: 10.1063/1.1714360.

- [179] F. A. Nichols. On the spheroidization of rod-shaped particles of finite length. *Journal of Materials Science*, 11 (6), 1077–1082, 1976. doi: 10.1007/BF00553115.
- [180] T. K. Gupta. Instability of Cylindrical Voids in Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 61 (5–6), 191–195, 1978. doi: 10.1111/j.1151-2916.1978.tb09276.x.
- [181] M. E. Toimil Molares, A. G. Balogh, T. W. Cornelius, R. Neumann, and C. Trautmann. Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability. *Applied Physics Letters*, 85 (22), 5337, 2004. doi: 10.1063/1.1826237.
- [182] G. H. Kim and C. V. Thompson. Effect of surface energy anisotropy on Rayleigh-like solid-state dewetting and nanowire stability. *Acta Materialia*, 84, 190–201, 2015. doi: 10.1016/j.actamat.2014.10.028.
- [183] F. Westerhoff, R. Zinetullin, and D. E. Wolf. Kinetic Monte-Carlo simulations of sintering. In R. Garcia-Rojo, H. J. Herrmann, and S. McNamara, editors, *Powders and grains 2005*, 641–645. A. A. Balkema, Leiden and New York, 2005. ISBN 9780415889421.
- [184] R. Giulian, P. Kluth, L. L. Araujo, D. J. Sprouster, A. P. Byrne, D. J. Cookson, and M. C. Ridgway. Shape transformation of Pt nanoparticles induced by swift heavy-ion irradiation. *Physical Review B*, 78 (12), 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.125413.
- [185] N. G. Eror and U. Balachandran. Electrical conductivity in strontium titanate with nonideal cationic ratio. *Journal of Solid State Chemistry*, 42 (3), 227–241, 1982. doi: 10.1016/0022-4596(82)90002-0.
- [186] M. J. Akhtar, Z. Akhtar, R. A. Jackson, and C. R. Catlow. Computer Simulation Studies of Strontium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (2), 421–428, 1995. doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08818.x.
- [187] R. Moos and K. H. Härdtl. Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000° and 1400°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (10), 2549–2562, 1997. doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03157.x.

- [188] Y. Liang. Effect of annealing on the stoichiometry of SrTiO₃(001). *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12 (4), 2276, 1994. doi: 10.1116/1.579129.
- [189] C. Cheng, K. Kunc, and M. H. Lee. Structural relaxation and longitudinal dipole moment of SrTiO₃(001)(1×1) surfaces. *Physical Review B*, 62 (15), 10409–10418, 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.62.10409.
- [190] O. Ochedowski, O. Osmani, M. Schade, B. Kleine-Bussmann, B. Band’Etat, H. Lebius, and M. Schleberger. Graphitic nanostripes in silicon carbide surfaces created by swift heavy ion irradiation. *Nature Communications*, 5, 2014. doi: 10.1038/ncomms4913.
- [191] M. Karlusic, R. Kozubek, H. Lebius, B. Band’Etat, R. A. Wilhelm, M. Buljan, Z. Siketic, F. Scholz, T. Meisch, M. Jaksic, S. Bernstorff, M. Schleberger, and B. Santic. Response of GaN to energetic ion irradiation: conditions for ion track formation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48 (32), 325304, 2015. doi: 10.1088/0022-3727/48/32/325304.
- [192] W. Seifert and A. Tempel. Zur Epitaxie von Galliumnitrid auf Korund im System GaCl/NH₃/Ar. *Kristall und Technik*, 9 (11), 1213–1221, 1974. doi: 10.1002/crat.19740091102.
- [193] W. J. Weber, E. Zarkadoula, O. H. Pakarinen, R. Sachan, M. F. Chisholm, P. Liu, H. Xue, K. Jin, and Y. Zhang. Synergy of elastic and inelastic energy loss on ion track formation in SrTiO₃. *Scientific Reports*, 5, 7726, 2015. doi: 10.1038/srep07726.
- [194] M. Boccanfuso, A. Benyagoub, K. Schwartz, C. Trautmann, and M. Toulemonde. Study of the damage produced in CaF₂ by swift heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 191 (1–4), 301–305, 2002. doi: 10.1016/S0168-583X(02)00580-3.

A Anhang

A.1 Fluenzeinstellung an M1

Dieser Abschnitt dient als kleine Anleitung zur Fluenzeinstellung am M1-Zweig. Es wird davon ausgegangen, dass ein Leuchtschirm auf der Probenbühne eingesetzt wurde und eine Blende von 6 mm im Strahlengang eingesetzt wurde.

- 1 Im Hauptkontrollraum wird der Ionenstrahl auf den Leuchtschirm gerichtet. Dabei ist darauf zu achten, dass dieser möglichst gleichmäßig ausgeleuchtet ist und die runde Blendenform abgebildet wird. Das dient dazu, einen parallelen Strahl zu gewährleisten und die durch Ionen getroffene Fläche zu bestimmen. Der in der Faradaytasche gemessene typische Strahlstrom für die Experimente liegt bei ca. 1 nA. Wurde der Strahl im Hauptkontrollraum richtig eingestellt, kann er über einen Kippschalter im Messraum des M1-Zweigs durch die Experimentatoren jederzeit angefordert werden.



Abbildung A.1: Foto des Leuchtschirms während der Bestrahlung mit dem Ionenstrahl. Zu erkennen ist hier ein typischer Radius von ca. 5 mm, was einer ausgeleuchteten Fläche von $0,785 \text{ cm}^2$ entspricht.

A Anhang

- 2 Um einen Eindruck von dem Strahlprofil unter flachem Winkel zu bekommen, bietet es sich an, die Probe mit den Schrittmotoren auf die Kleinwinkelbestrahlposition zu kippen. Die typischen Schrittmotorenwerte sind $x = 1004960$ und $y = 996210$, was einer Schrittmotorposition von jeweils ungefähr 80 mm für beide Schrittmotorpositionen entspricht.

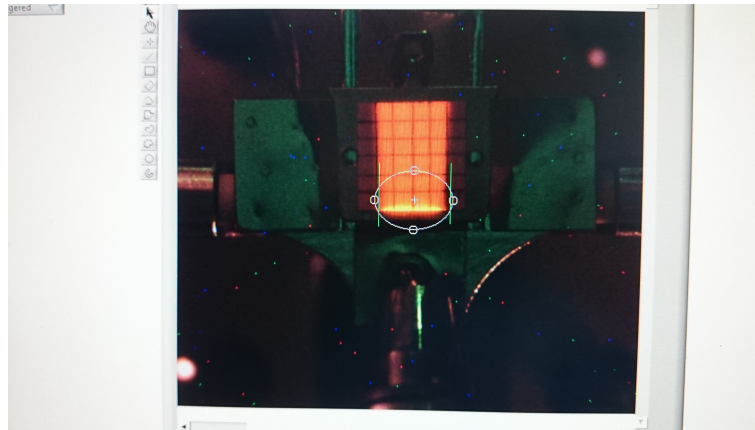


Abbildung A.2: Foto des gekippten Leuchtschirms während der Bestrahlung mit dem Ionenstrahl.

- 3 Um die Fluenz während der Bestrahlung zu messen, wird der Ionenstrom auf der Blende im Strahlengang mit dem Ionenstrom, der an der Faradaytasse (F-Cup 2) im Strahlengang ankommt, verglichen. In der Abbildung A.3 ist ein Foto der Software „M1-Controll“ der GSI zu sehen. Dargestellt ist hierbei der Strahlengang. Der Strahl kommt von rechts und passiert die Schieber UMA und UM1 und trifft auf die als schwarzer senkrechter Strich und mit einem blauen Pfeil verdeutlichte Blende. Der zugeschnittene Strahl passiert anschließend das Rasterelektronenmikroskop (SEM), bis ganz links und nicht mehr gekennzeichnet der Leuchtschirm beziehungsweise eine mögliche Probe hinter „Gate Valve 3“ getroffen wird. Mit dem durch einen roten Pfeil verdeutlichten Knopf bei „F-Cup 2“ kann die Faradaytasse in den Strahlengang gefahren werden. Befindet sich die Tasse im Strahlengang, wird der Strahl komplett durch diese geblockt und kommt nicht auf die Probe bzw. den Leuchtschirm.

A.1 Fluenzeinstellung an M1

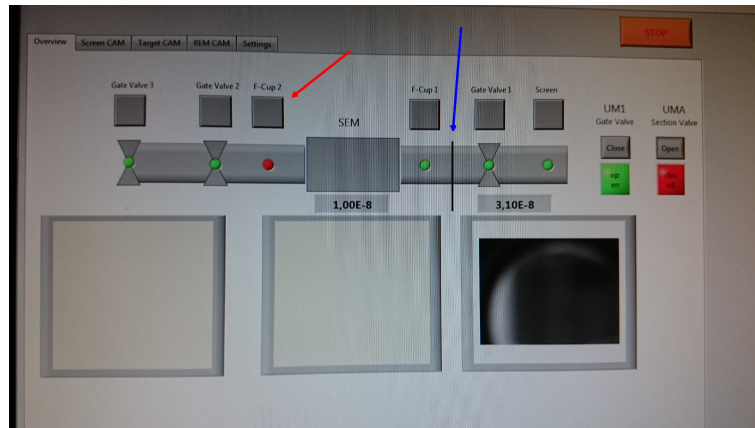


Abbildung A.3: Foto der M1-Controll-Software mit dem schematischen Strahlengang. Von rechts kommt der Ionenstrahl und passiert die mit dem blauen Pfeil gekennzeichnete Blende. Hinter dieser kann der Strahlstrom mit der Faradaytasse „F-Cup 2“ vermessen werden. Die Probe befindet sich im Schema ganz links hinter „Gate Valve 3“.

- 4 Das Labviewprogramm „M1Currentmeasurment.vi“ wird zum Auslesen der an der Blende und der Tasse ankommenden Ladung für die eigentliche Fluenzbestimmung verwendet. Für die Anwendung hier sind in dem Programm die beiden Anzeigen für die Blende und Faradaytasse 2 wichtig.

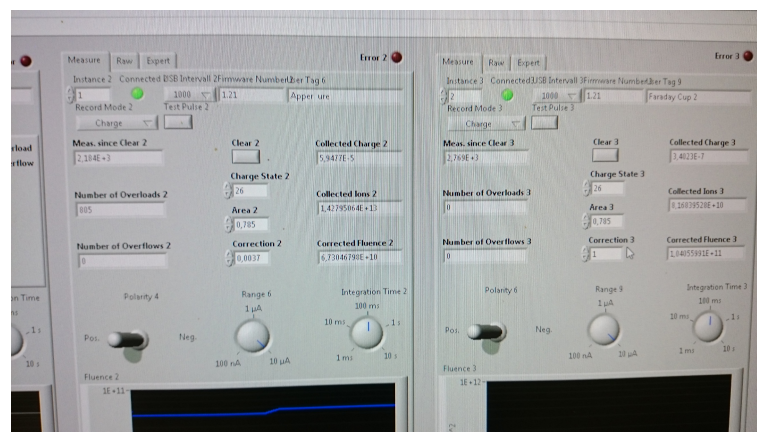


Abbildung A.4: Foto der „M1Currentmeasurment.vi“-Software.

A Anhang

- 5 Die Anzeigen aus Punkt 4 für die Blende und die Faradaytasse weisen jeweils drei Eingabefelder auf, die dazu genutzt werden, aus dem gemessenen Ladungswert die Fluenz, also die Teilchenzahl pro Fläche, zu bestimmen. Die Eingabefelder sind Ladungszustand (Charge State), Fläche (Area) und Korrekturfaktor (Correction). In das Feld für den Ladungszustand kommt jeweils der Ladungszustand des Projektils (hängt vom Beschleuniger ab). Dadurch wird aus der Ladung eine Teilchenzahl bestimmt. Die Fläche wurde in Schritt 1 bestimmt und kann mit der Einheit cm^2 eingesetzt werden. Der Korrekturfaktor wird jeweils zu Beginn auf 1 gesetzt.

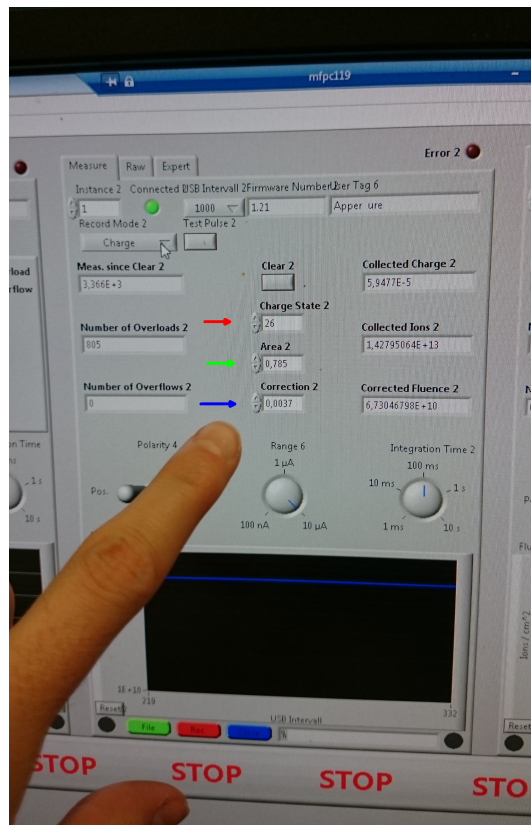


Abbildung A.5: Foto der „M1Currentmeasurement.vi“-Software. Mit einem roten Pfeil markiert ist das Feld für die Eingabe des Ladungszustands, der grüne Pfeil zeigt auf die Eingabefeld für die Fläche, der blaue auf das Feld für den Korrekturfaktor.

- 6 Die Anzeigen werden auf den „Clear“-Schaltern zurückgesetzt und der Strahl angefordert. Die Strahlanforderung ist ein kleines mit einem Kippschalter versehenes Kästchen im Messkontainer, das einen Kontakt schließt und somit den Strahl anfordert. Die Anzeigen der Tasse und der Blende sollten

A.1 Fluenzeinstellung an M1

dann beginnen, die gemessene Ladung und die entsprechende Fluenz zu messen.

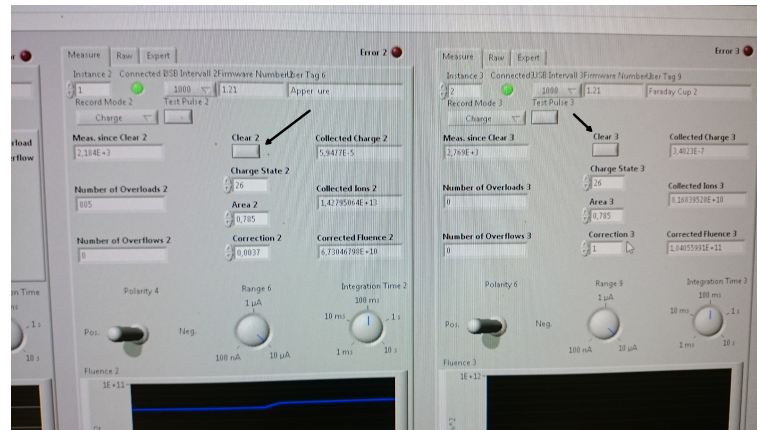


Abbildung A.6: Foto der „M1Currentmeasurement.vi“-Software. Mit einem schwarzen Pfeil sind die „Clear“-Schalter zum Zurücksetzen der gemessenen Ladung eingezeichnet.

- 7 Nach einiger Zeit kann man die Strahlanforderung ausschalten und die beiden Fluenzwerte miteinander vergleichen. Der Wert auf der Blende ist dabei deutlich größer als der gemessene Wert in der Tasse. Mit Hilfe des Korrekturfeldes soll der Wert auf der Blende auf den Wert in der Tasse korrigiert werden. Durch eine anschließende neue Messung (s. Punkt 6) kann der Korrekturfaktor nochmals überprüft werden. Es zeigte sich im Betrieb, dass es sinnvoll ist, vor der Bestrahlung einer neuen Probe den Wert nochmals zu prüfen.
- 8 Die Kamera auf der Bestrahlungskammer wird durch die Toplaser-Konstruktion zur Winkelbestimmung ersetzt.
- 9 Die Probe wird auf die Probenbühne transferiert und der Winkel eingestellt (Laserdiodenversorgung 5 V und 0,2 A).
- 10 Der M-Cave wird verlassen und die Bestrahlung vom Messkontainer aus gestartet. Dabei ist darauf zu achten, dass alle Schieber offen sind und der Strahlengang bis zur Probe frei ist. Über die Blende wird die Fluenz

A Anhang

bestimmt. Als systematischer Fehler der Ladungsmessung werden 10 % angenommen.

A.2 SRIM-Simulation von Titandioxid

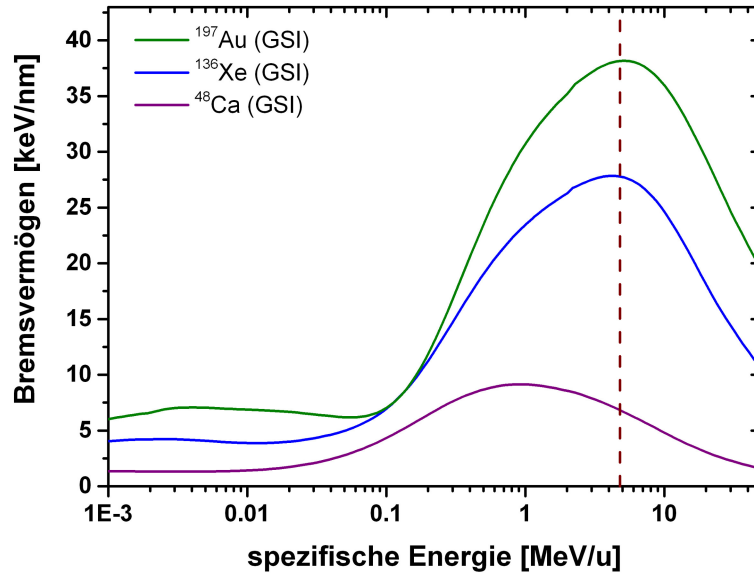


Abbildung A.7: SRIM-Simulation für das Bremsvermögen von Titandioxid. Aufgetragen ist das Bremsvermögen über die spezifische Energie für die Projektile Gold, Xenon und Kalzium. Diese Ionen wurden mit 4,8 MeV/u an der GSI in Darmstadt verwendet. Dieser spezifische Energiewert ist als brauner Strich eingezeichnet.

A.3 Werte der Auswertung der M2-Probe

In der nachfolgend aufgeführten Tabelle finden sich die Mittelwerte der Kettenlängen der an M2 mit 4,8 MeV/u Gold bestrahlten großen Strontiumtitanatprobe. Zu jedem Kettenlängenwert sind der entsprechend bestimmte Wert für die Winkelungenauigkeit, die sich aus dem Fehler in der Kettenlänge sowie dem Fehler in der Reichweite d ergibt, mit aufgeführt.

Name des Abschnitts	Winkel [°] [nm]	Kettenlänge [nm]	Fehler [°]	$\Delta\alpha$
x=-10	2,83	181	23	0,51
x=-8	1,83	289	53	0,43
x=-6	0,83	709	81	0,12
x=-4	0,33	1554	732	0,18
x=-2	0,08	6349	1156	0,02

A.4 Strahldivergenzbestimmung mit CorelDRAW

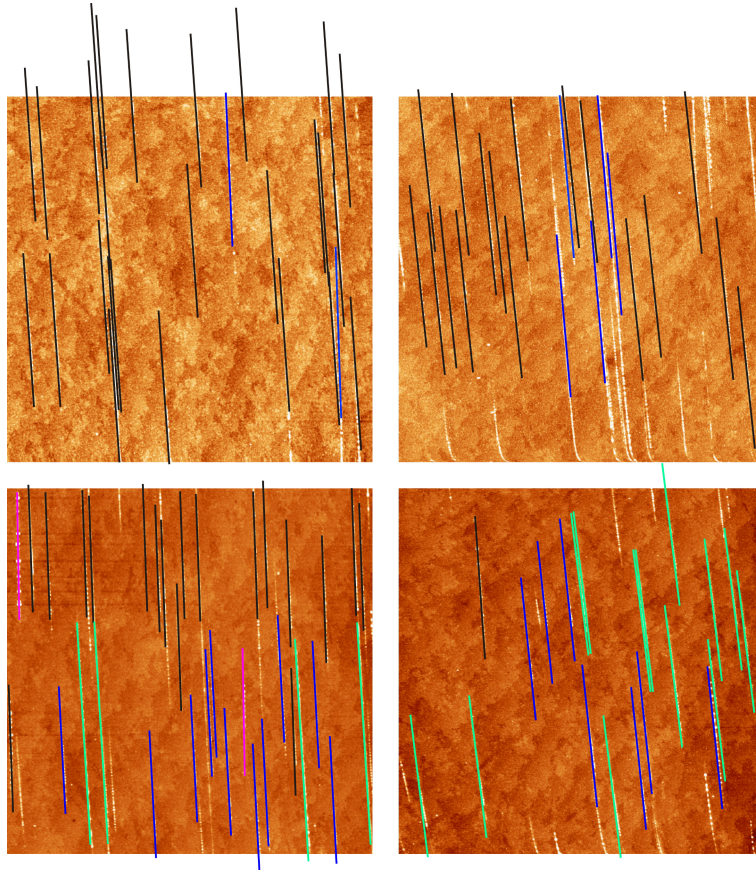


Abbildung A.8: Die Abbildung zeigt 4 Bilder einer mit $4,8 \text{ MeV/u } ^{136}\text{Xe}^{21+}$ bestrahlten Strontiumtitanatprobe (Probe M12/A1). Die AFM-Bilder haben jeweils eine Bildgröße von $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ und wurden am M1-Zweig in situ vermessen.

A Anhang

A.5 gesammelte Daten zu den Strontiumtitanatproben

Probenname	Projektil	Bremsvermögen nach SRIM [keV/nm]	Eingestellter Winkel	F_{Tasse} gemessen [1/cm ²]	Fehler F_{Tasse} (10%) [1/cm ²]	F_{Bild} gemessen im Bild [1/μm ²]	Fehler F_{Bild} gemessen [1/μm ²]	Winkel aus Fluenzen [°]	Fehler Fluenzwinkel [°]	Differenz zwischen Eingestelltem und Fluenzwinkel	Anmerkung
STO 3 (5/C1)	11,4 MeV/u ⁴⁰ Ca ¹⁰⁺	5	2.00	2.87E+10	2.87E+09	nichts sichtbar					
STO 4 (5/D1)	11,4 MeV/u ⁴⁰ Ca ²⁰⁺	5	2.00	2.88E+10	2.88E+09	nichts sichtbar					
STO (8/A1)	4,8 MeV/u ⁴⁰ Ca ¹⁰⁺	7	1.50	2.86E+10	2.86E+09	nichts sichtbar					
STO 2 (5/B1)	3,8 MeV/u ⁴⁰ Ca ²⁰⁺	8	2.00	2.87E+10	2.87E+09	nicht eindeutig Probe sehr dreckig					
STO 1 (5/A1)	3,6 MeV/u ⁴⁰ Ca ¹⁰⁺	8	2.00	2.88E+10	2.88E+09	nicht eindeutig Probe sehr dreckig					
123_12 (von Oliver)	0,56 MeV/u ²⁰⁸ Pb ³¹⁺	25	1.00	2.29E+10	2.29E+09	4.0	0.4	1.00	0.19	0.00	
123_22 (von Oliver)	0,56 MeV/u ²⁰⁸ Pb ³¹⁺	25	1.50	1.53E+10	1.53E+09	5.2	1.6	1.95	0.78	-0.45	
123_32 (von Oliver)	0,56 MeV/u ²⁰⁸ Pb ³¹⁺	25	2.00	1.43E+10	1.43E+09	5.7	2.3	2.27	1.15	-0.27	
123_42 (von Oliver)	0,56 MeV/u ²⁰⁸ Pb ³¹⁺	25	2.50	1.15E+10	1.15E+09	5.8	1.0	2.88	0.78	-0.38	
123_52 (von Oliver)	0,56 MeV/u ²⁰⁸ Pb ³¹⁺	25	4.00	1.43E+10	1.43E+09	11.5	4.4	4.61	2.23	-0.61	
SrTiO3 (M12/A1)	4,8 MeV/u ¹³⁶ Xe ³¹⁺	29	2.00	1.99E+10	1.99E+09	5.1	0.8	1.47	0.38	0.53	Bestrahlungen ohne Toplaser zur Kalibrierung
GiSTO (von Oliver)	4,8 MeV/u ¹³⁶ Xe ³¹⁺	29	2.00	3.06E+10	3.06E+09	37.0	3.7	6.94	1.40	-4.94	Bestrahlungen ohne Toplaser zur Kalibrierung
STO groß x=-10	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	2.83	3.00E+10	3.00E+09	9.9	1.0	1.89	0.38	0.94	
STO groß x=-8	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	1.83	3.00E+10	3.00E+09	4.9	0.5	0.94	0.19	0.89	
STO groß x=-6	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	0.83	5.00E+10	5.00E+09	4.3	0.4	0.49	0.10	0.34	
STO groß x=-4	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	0.33	5.00E+10	5.00E+09	1.5	0.2	0.17	0.03	0.16	
STO groß x=-2	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	0.08	5.00E+10	5.00E+09	0.4	0.0	0.05	0.01	0.04	
STO groß x=0	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	-0.17	5.00E+10	5.00E+09	0.0					
STO groß x=2	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	-0.42	5.00E+10	5.00E+09	0.0					
STO groß x=4	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	-0.67	5.00E+10	5.00E+09	nicht sichtbar					
STO groß x=6	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	-0.92	5.00E+10	5.00E+09	0.0					
STO groß x=8	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	-1.17	1.00E+11	1.00E+10	nicht sichtbar					
STO Q1 (7_A2)	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	2.00	2.87E+10	2.87E+09	7.1	0.7	1.42	0.28	0.58	
STO Q2 (7_B2)	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	2.00	2.83E+10	2.83E+09	10.6	1.1	2.15	0.43	-0.15	
STO@810°C (7/A1)	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	2.00	2.83E+10	2.83E+09	0.2	0.0	0.04	0.01	1.96	Veränderung der Effizienz der Spurbildung
STO@780°C (7/B1)	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	2.00	2.84E+10	2.84E+09	2.5	0.3	0.51	0.10	1.49	Veränderung der Effizienz der Spurbildung
STO@750°C (7/C1)	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	2.00	2.83E+10	2.83E+09	0.8	0.1	0.16	0.03	1.84	Veränderung der Effizienz der Spurbildung
STO@550°C (7/D1)	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	2.00	2.82E+10	2.82E+09	7.9	0.8	1.61	0.32	0.39	
STO@450°C (7/E1)	4,8 MeV/u ¹⁹⁷ Au ²⁶⁺	39	2.00	2.81E+10	2.81E+09	7.0	0.7	1.42	0.28	0.58	
STO (3/E3)	3,6 MeV/u ²³⁸ U ²⁸⁺	48	2.00	1.77E+10	1.77E+09	17.8	1.8	5.76	1.16	-3.76	Bestrahlungen ohne Toplaser zur Kalibrierung
STO 5 (3/C2)	11,4 MeV/u ²³⁸ U ⁵⁵⁺	48	2.00	2.83E+10	2.83E+09	14.7	1.5	2.98	0.60	-0.98	Bestrahlungen ohne Toplaser zur Kalibrierung
STO 4 (3/B2)	11,4 MeV/u ²³⁸ U ⁵⁵⁺	48	2.00	2.81E+10	2.81E+09	12.2	1.2	2.49	0.50	-0.49	Bestrahlungen ohne Toplaser zur Kalibrierung
STO@RT (6/A1)	4,8 MeV/u ²³⁸ U ²⁸⁺	50	2.00	2.81E+10	2.81E+09	13.1	1.3	2.68	0.54	-0.68	
STO@650°C (6/C1)	4,8 MeV/u ²³⁸ U ²⁸⁺	50	2.00	2.87E+10	2.87E+09	9.5	1.2	1.90	0.44	0.10	
STO@300°C (6/B1)	4,8 MeV/u ²³⁸ U ²⁸⁺	50	2.00	2.84E+10	2.84E+09	4.8	1.2	0.97	0.35	1.03	

Abbildung A.9: Tabelle der Strontiumtitanatproben mit den Bestrahlungsparametern und den daraus bestimmten Winkeln. Die für Grafik 4.4 verwendeten Proben sind blau unterlegt.

A.5 gesammelte Daten zu den Strontiumtitanatproben

Probenname	Projektil	Bremsvermögen nach SRIM [keV/nm]	Winkel aus Fluorzen [°]	Fehler Fluorzenwinkel [°]	mittlere Ketten- länge [nm]	Fehler Kettenlänge [nm]	mittlere Graben- länge [nm]	Fehler Graben- länge [nm]	mittlere Graben- breite [nm]	Fehler Graben- breite [nm]	mittlere Graben- tiefe [nm]	Fehler mittlere Grabenbreite [nm]	Sicht- barkeit der Graben
STO 3 (6C1)	$^{11}\text{A MeV/u}$ $^{40}\text{Ca}^{30+}$	5			nicht sichtbar		nicht sichtbar						
STO 4 (5D1)	$^{11}\text{A MeV/u}$ $^{40}\text{Ca}^{30+}$	5			nicht sichtbar		nicht sichtbar						
STO (6A1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{48}\text{Cr}^{20+}$	7			nicht sichtbar		nicht sichtbar						
STO 2 (5B1)	$^{3,5}\text{ MeV/u}$ $^{48}\text{Cr}^{20+}$	8			nicht sichtbar		nicht sichtbar						
STO 1 (5A1)	$^{3,5}\text{ MeV/u}$ $^{48}\text{Cr}^{10+}$	8			nicht sichtbar		nicht sichtbar						
123 12 (von Oliver)	$^{0,56}\text{ MeV/u}$ $^{200}\text{Pb}^{31+}$	25	1,00	0,19	621	195	124	27	12	4	0,3	0,2	56%
123 22 (von Oliver)	$^{0,56}\text{ MeV/u}$ $^{200}\text{Pb}^{31+}$	25	1,95	0,78	469	72	76	13	12	3	0,3	0,1	89%
123 32 (von Oliver)	$^{0,56}\text{ MeV/u}$ $^{200}\text{Pb}^{31+}$	25	2,27	1,15	395	100	63	17	11	3	0,3	0,2	64%
123 42 (von Oliver)	$^{0,56}\text{ MeV/u}$ $^{200}\text{Pb}^{31+}$	25	2,88	0,78	260	82	52	12	14	3	0,3	0,3	66%
123 52 (von Oliver)	$^{0,56}\text{ MeV/u}$ $^{200}\text{Pb}^{31+}$	25	4,61	2,23	180	61	40	12	11	5	0,4	0,2	67%
S/TIO3 (M12/A1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	29	1,47	0,38	690	187	186	50	9	2	0,3	0,1	66%
G/STO (von Oliver)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	29	6,94	1,40	61	16	31	8	9	3	0,3	0,1	61%
STO groß x=10	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	1,89	0,38	181	23							
STO groß x=8	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	0,94	0,19	288	53							
STO groß x=6	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	0,49	0,10	709	81							
STO groß x=4	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	0,17	0,03	1554	732							
STO groß x=2	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	0,05	0,01	6349	1156							
STO groß x=0	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39			7579								
STO groß x=2	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39			1860	236							
STO groß x=4	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39			nicht sichtbar								
STO groß x=6	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39			1898								
STO groß x=8	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39			nicht sichtbar								
STO 01 (7_A2)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	1,42	0,28	656	63	87	23	10	2	0,3	0,2	13%
STO 02 (7_B2)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	2,15	0,43	374	57	75	25	12	2	0,2	0,1	18%
STO@810°C (7/A1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	0,04	0,01	401	60	nicht sichtbar						
STO@780°C (7/B1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	0,51	0,10	329	54	nicht sichtbar						
STO@750°C (7/C1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	0,16	0,03	304	42	nicht sichtbar						
STO@580°C (7/D1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	1,61	0,32	270	43	nicht sichtbar						
STO@580°C (7/E1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{138}\text{La}^{21+}$	39	1,42	0,28	188	14	47	15	12	3	0,2	0,1	38%
STO (3E3)	$^{3,5}\text{ MeV/u}$ $^{48}\text{Cr}^{20+}$	48	5,76	1,16	109	20	66	13	12	4	0,7	0,3	96%
STO 5 (3C2)	$^{11,4}\text{ MeV/u}$ $^{228}\text{Ac}^{55+}$	48	2,98	0,60	74	11	nicht sichtbar						
STO 4 (3B2)	$^{11,4}\text{ MeV/u}$ $^{228}\text{Ac}^{55+}$	48	2,49	0,50	63	20	nicht sichtbar						
STO@RT (6A1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{200}\text{Pb}^{31+}$	50	2,68	0,54	323	58	nicht sichtbar						
STO@650°C (6/C1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{200}\text{Pb}^{31+}$	50	1,90	0,44	468	45	nicht sichtbar						
STO@300°C (6/B1)	$^{4,8}\text{ MeV/u}$ $^{200}\text{Pb}^{31+}$	50	0,97	0,35	589	142	nicht sichtbar						

Abbildung A.10: Tabelle der Strontiumtitanatproben mit den Kettenlängen auf den Proben und den Dimensionen der Gräben. Die für Grafik 4.4 verwendeten Proben sind blau unterlegt. In Orange wurden die Daten der geheizten Proben unterlegt, bei denen eine Diskrepanz zwischen Fluenz und Grabenlänge besteht.

A.6 Strontiumtitanat nach Bestrahlung mit Kalzium

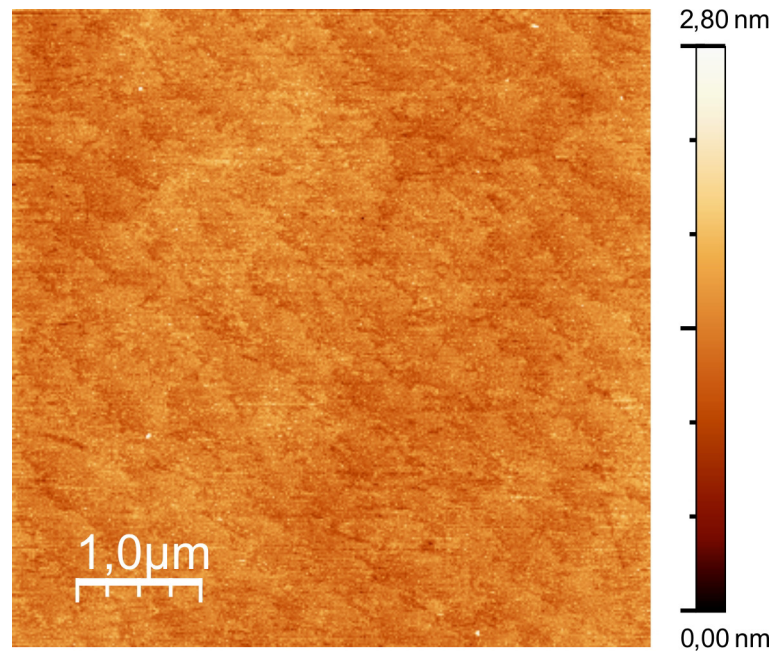


Abbildung A.11: Luftasterkraftmikroskopiebild von Strontiumtitanat bestrahlt mit 4,8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ unter $1,5^\circ$. Die Probe zeigt keinerlei Veränderung zu den sonstigen Oberflächen von Strontiumtitanat. Die Resonanzfrequenz der Spitze war bei 267 kHz, der Amplitudensollwert lag bei 1,4 V bei einer freien Amplitude von 2 V und einer Antriebsamplitude von 97 mV. Die Aufnahme rate betrug 1 Hz.

A.7 Parameterdokumente für die 3D-TTM-Simulation

Zunächst wird das Parameterdokument für eine Simulation von Blei in Strontiumtitanat vorgestellt. Dieses wurde für zwei Simulationen genutzt, die bei unterschiedlichem Winkel erfolgten.

```
prefix ST0
E 0.56
Se 25.0
I 0.188
n_atom 5.11
mol_m 183.49
TD 650
noofelec 1
cuppling 7.28e+018
Dl 0.402
DeC 4.0
ntime 5
NX 502
NY 52
NZ 42
dx 10
IPx 0.35
IPy 0.5
IPz 0.1
Theta 85.4/87.4
Phi 0
dropTime 50
dt 0.5
```

Als Nächstes wird das Dokument für die Simulation der Bestrahlung von Uran in Strontiumtitanat angegeben.

```
prefix ST0
E 4.8
```

A Anhang

Se 48.0
I 0.188
n_atom 5.11
mol_m 183.49
TD 650
noofelec 1
cuppling 7.28e+018
Dl 0.402
DeC 4.0
ntime 5
NX 402
NY 52
NZ 42/22
dx 10
IPx 0.35
IPy 0.5
IPz 0.1
Theta 84/86
Phi 0
dropTime 50
dt 0.5

Im Nachfolgenden finden sich die Angaben zu den Parameterdokumenten bei der Winkelvariation zwischen $0,08^\circ$ bis 4° . Die meisten Parameter bleiben bei den Simulationen gleich. Lediglich *NX*, die Anzahl der Gitterpunkte entlang der x-Richtung, und *IPx*, der x-Wert des Auftreffpunktes des Ions, werden bei der Variation des Winkels verändert.

prefix ST0
E 4.8
Se 39.6
I 0.188
n_atom 5.11
mol_m 183.49
TD 650

A.7 Parameterdokumente für die 3D-TTM-Simulation

```
noofelec 1
cuppling 7.28e+018
Dl 0.402
DeC 4.0
ntime 5
NX 100002/5002/1000/802/802/802
NY 52
NZ 42
dx 10
IPx 0.30/0.30/0.35/0.35/0.35/0.35
IPy 0.5
IPz 0.1
Theta 89.92/89.7/89/88/87/86
Phi 0
dropTime 50
dt 0.5
```

Schließlich wurden noch Simulationen zu Gold- und Xenonbestrahlungen von Titandioxid angestellt.

```
prefix TiO2
E 4.8
Se 38.0/28.0
I 0.151
n_atom 4.26
mol_m 79.86
TD 670
noofelec 1
cuppling 6.76e+018
Dl 0.036
DeC 4.0
ntime 5
NX 1002
NY 52
NZ 42
```

A Anhang

dx 10
IPx 0.35
IPy 0.5
IPz 0.1
Theta 88.5
Phi 0
dropTime 50
dt 0.5

A.8 Massenspektren Strontiumtitanat

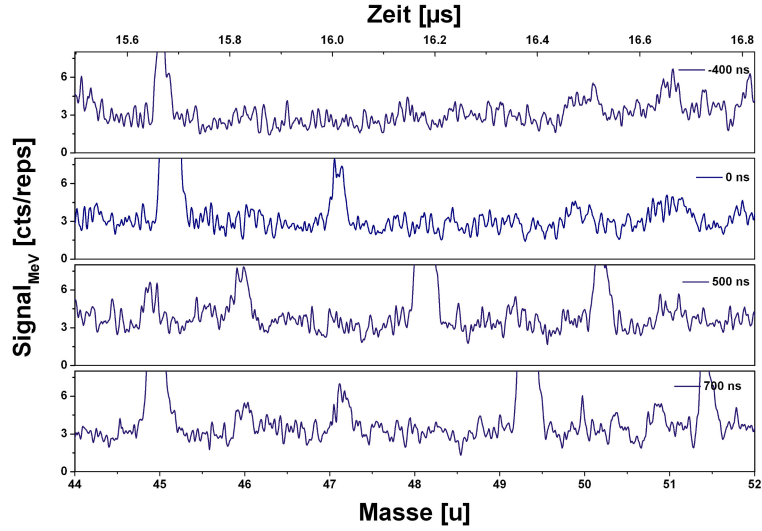


Abbildung A.12: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au im Ti-Massenbereich.

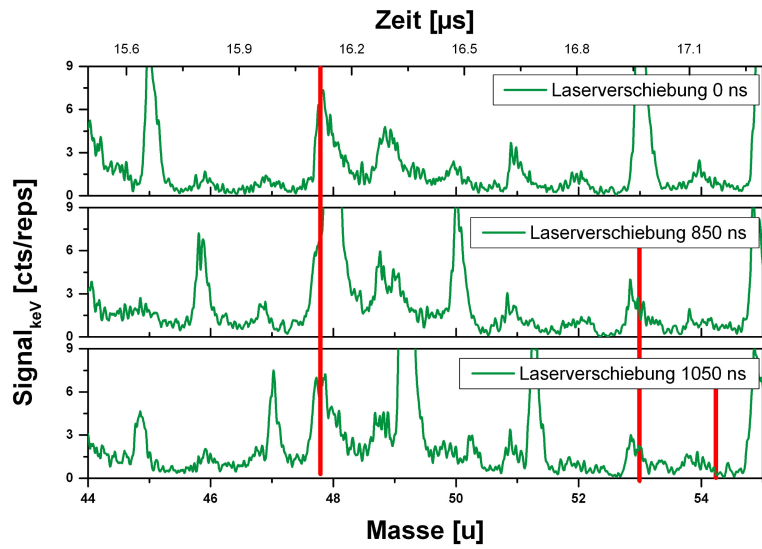


Abbildung A.13: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 5 keV Ar im Ti-Massenbereich.

A Anhang

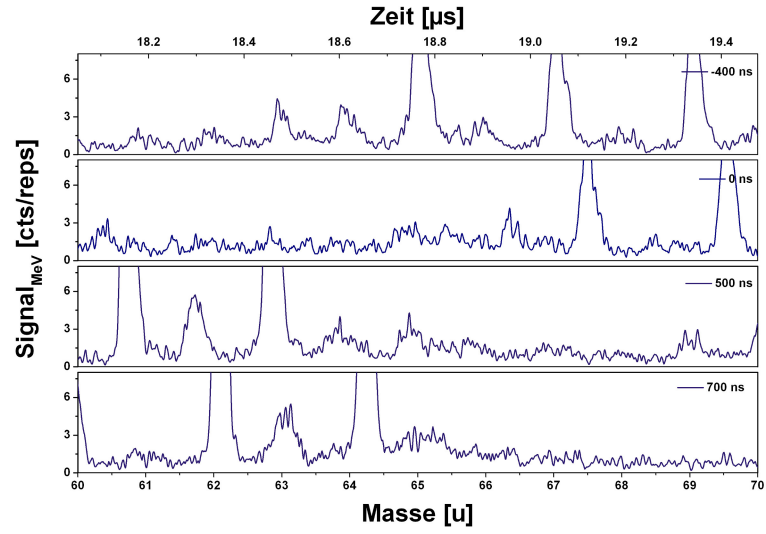


Abbildung A.14: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au im TiO-Massenbereich.

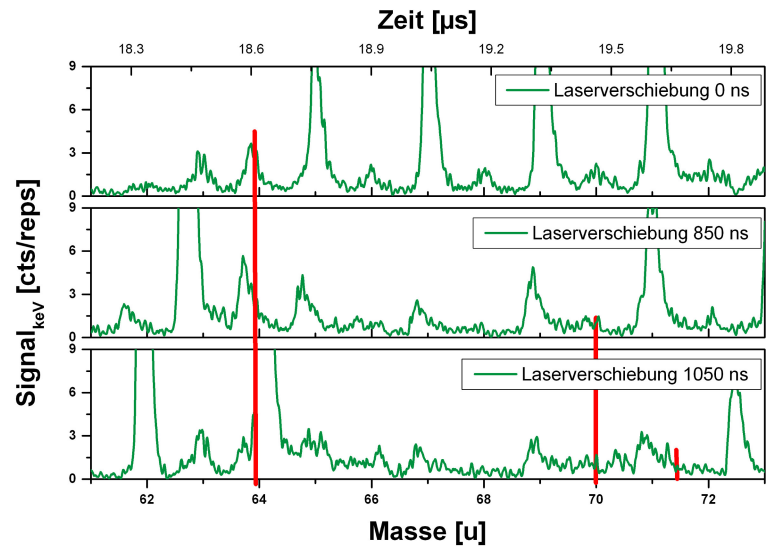


Abbildung A.15: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 5 keV Ar im TiO-Massenbereich.

A.8 Massenspektren Strontiumtitanat

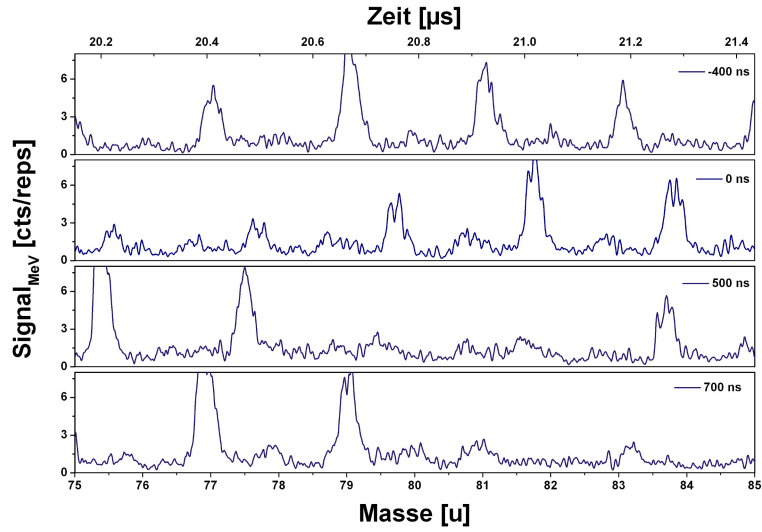


Abbildung A.16: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au im TiO_2 -Massenbereich.

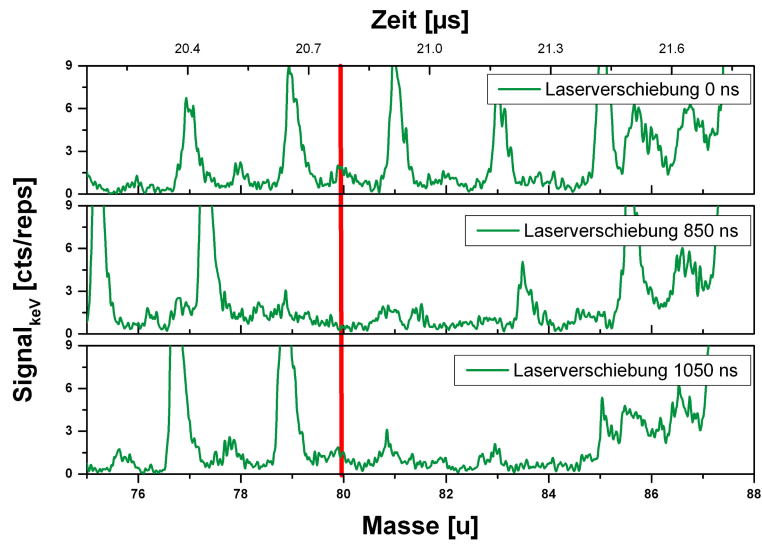


Abbildung A.17: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 5 keV Ar im TiO_2 -Massenbereich.

A Anhang

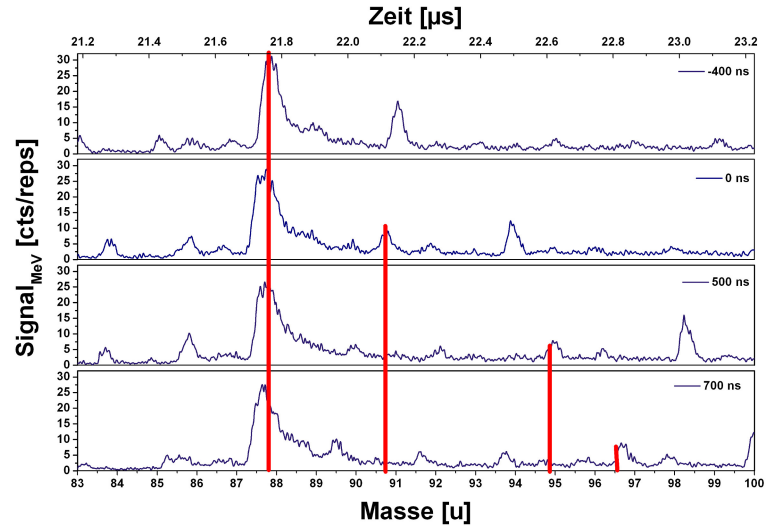


Abbildung A.18: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au im Sr-Massenbereich.

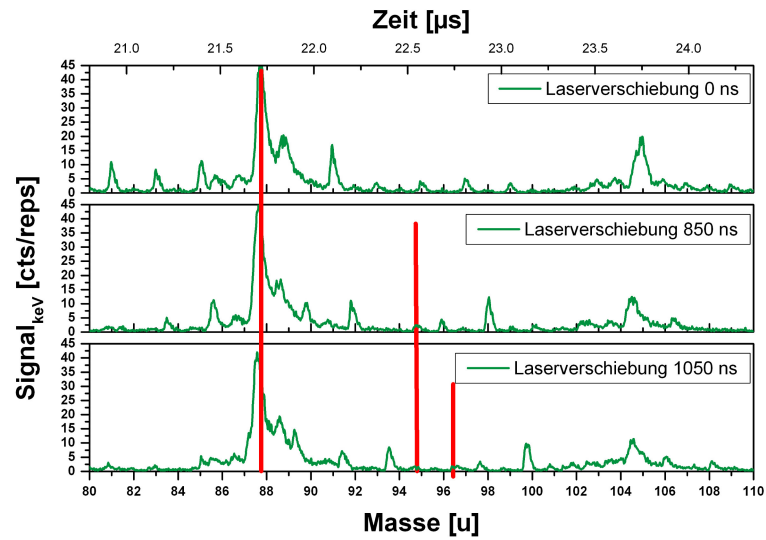


Abbildung A.19: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 5 keV Ar im Sr-Massenbereich.

A.8 Massenspektren Strontiumtitanat

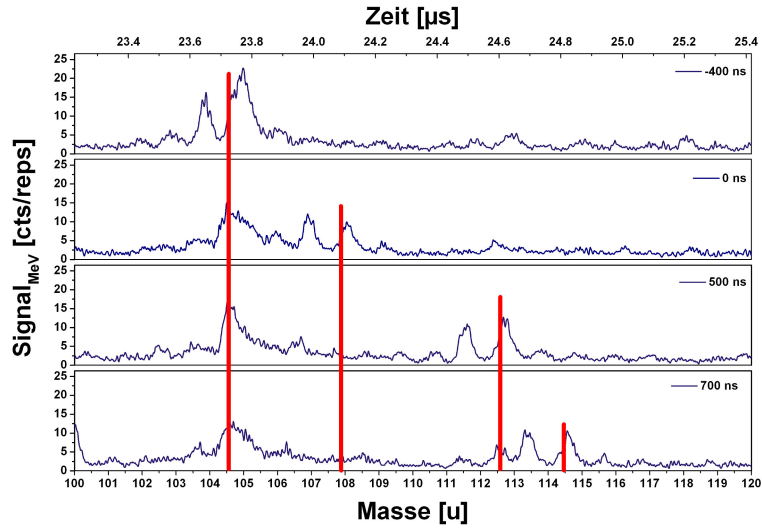


Abbildung A.20: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au im SrO-Massenbereich.

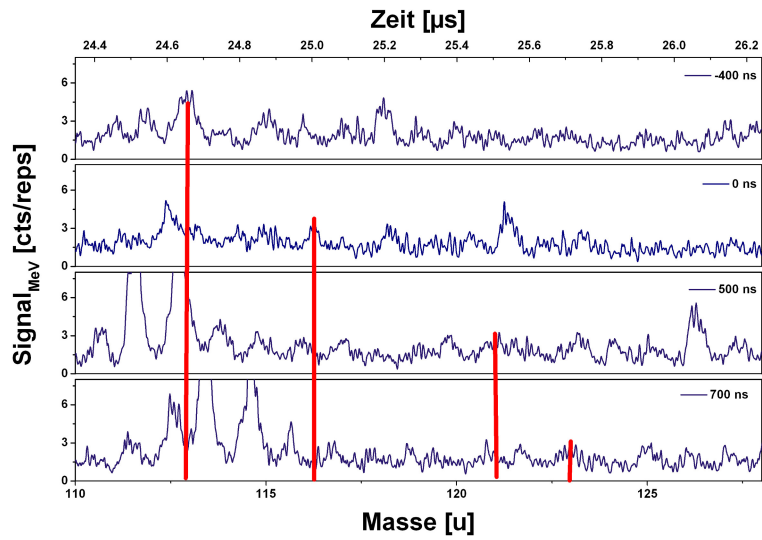


Abbildung A.21: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au im Massenbereich von Ti_2O und SrO_2 .

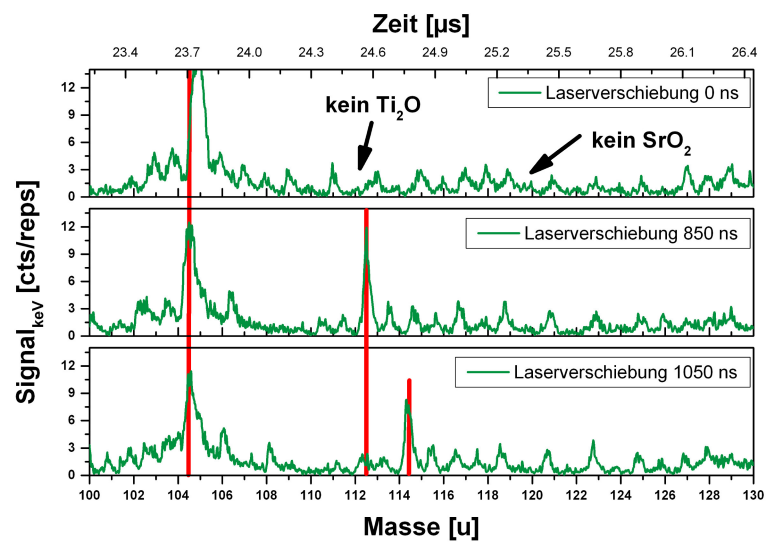


Abbildung A.22: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 5 keV Ar im Massenbereich von SrO bis SrO₂.

A.8 Massenspektren Strontiumtitanat

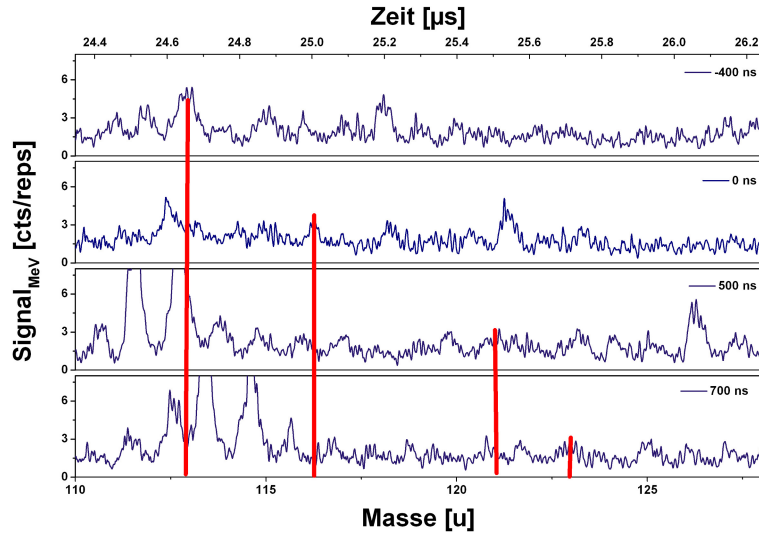


Abbildung A.23: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Au im Massenbereich 140 u bis 250 u.

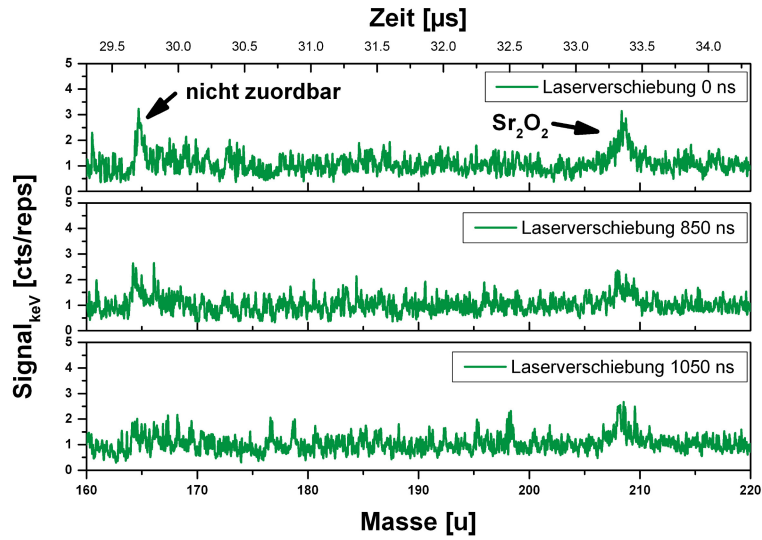


Abbildung A.24: Positiver Spektrensatz von Strontiumtitanat, bestrahlt mit 5 keV Ar im Massenbereich von 150 u bis 250 u.

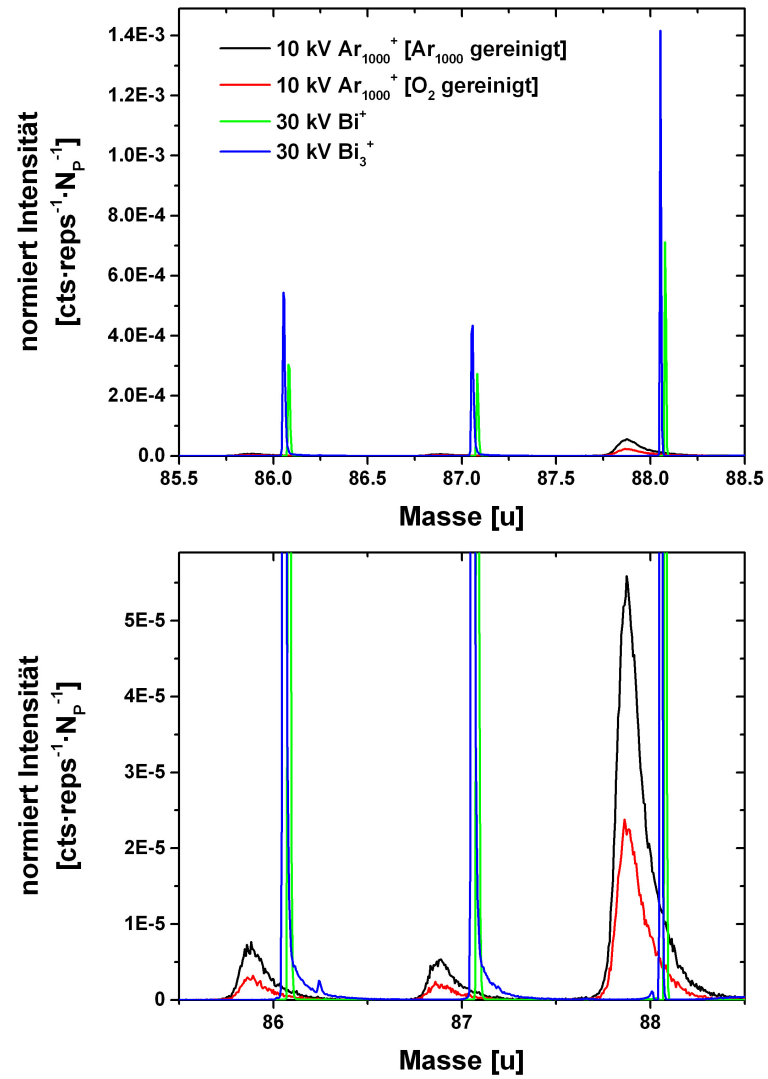


Abbildung A.25: Strontiumpeak vom Beschuss mit 10-keV-Ar₁₀₀₀-Clustern, Bi⁺- und Bi₃⁺-Clustern als Projektile. Die Messungen entsprechen den Daten aus Abschnitt 4.3.1 und sind hier auf die Teilchenzahl der ankommenden Projektile normiert N_P .

A.9 Massenspektren von Titandioxid

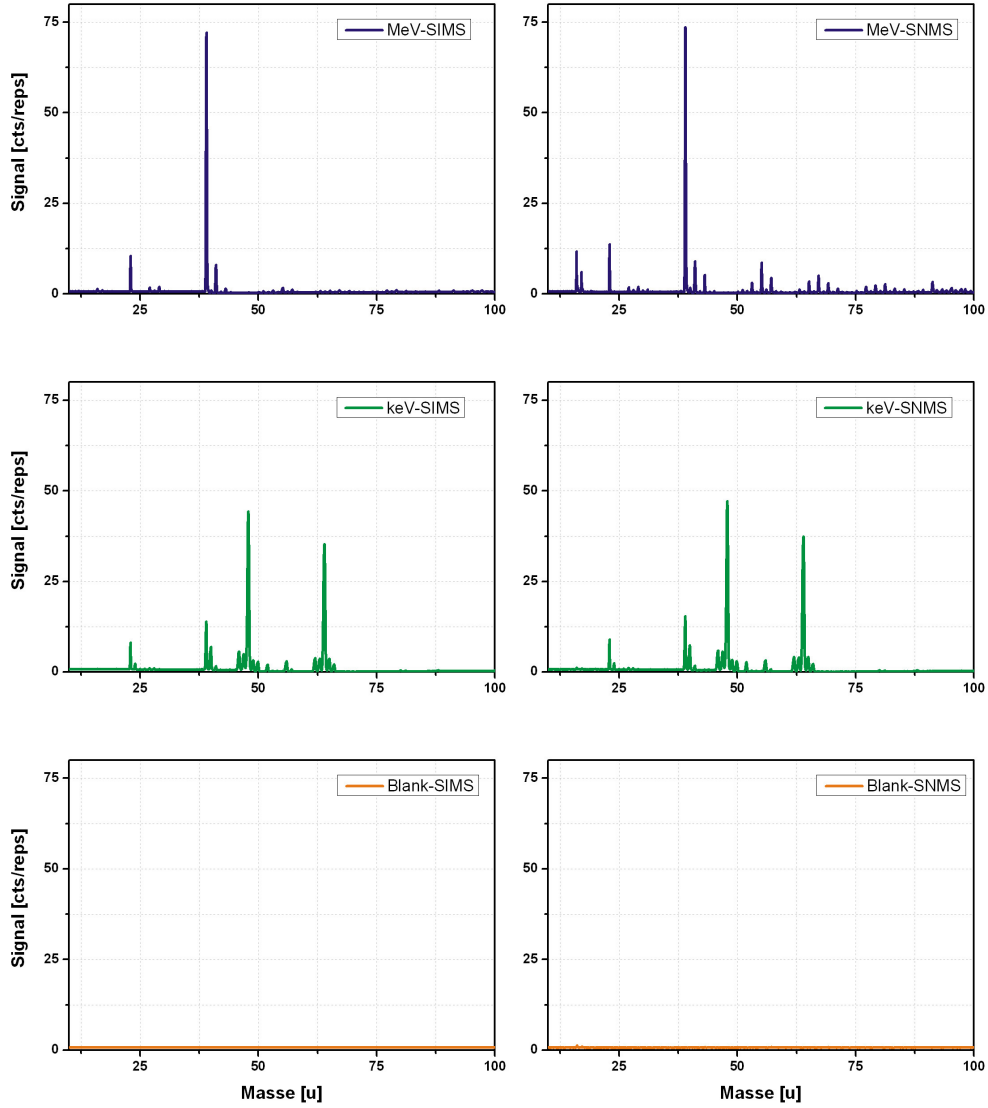


Abbildung A.26: Positiver Spektrensatz von Titandioxid, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Ca.

A Anhang

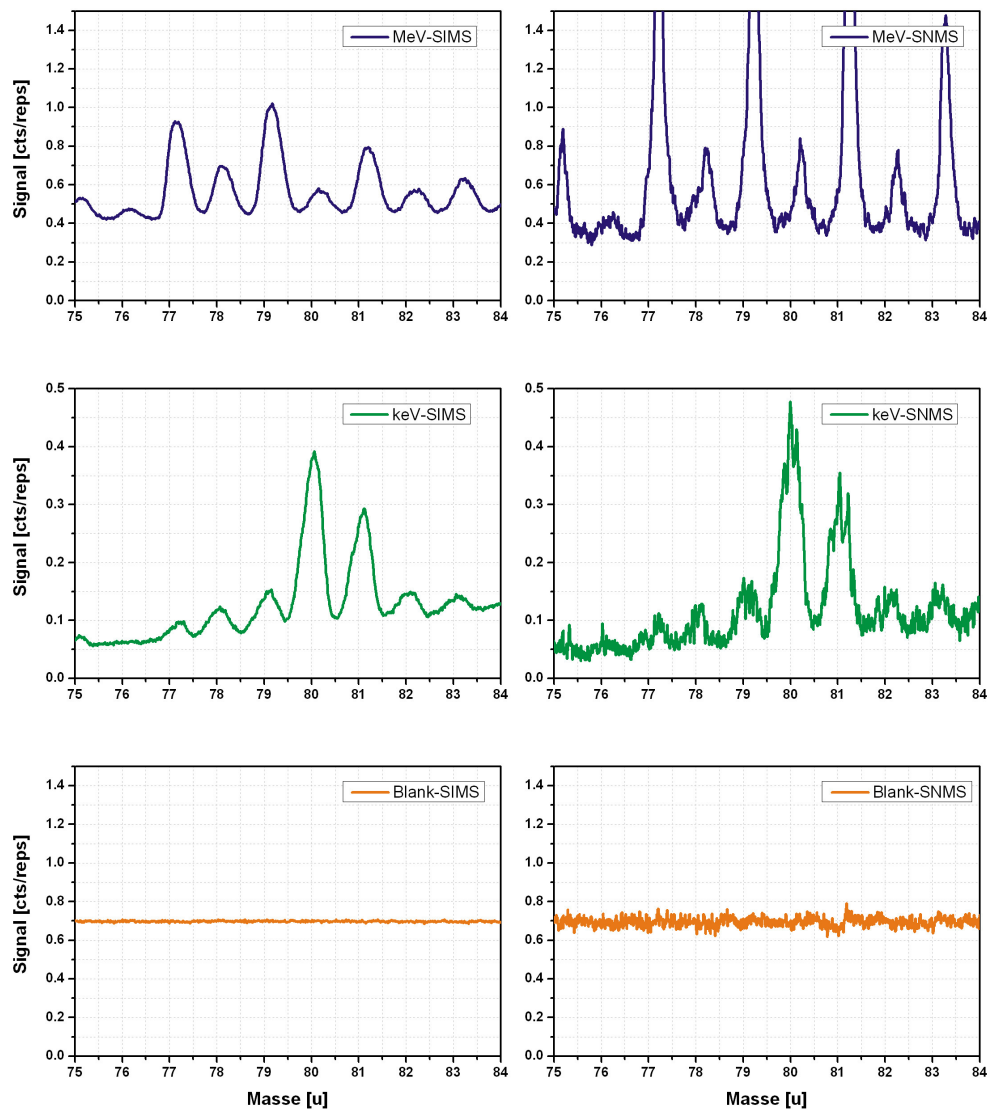


Abbildung A.27: Positiver Spektrensatz von Titandioxid, bestrahlt mit 4,8 MeV/u Ca, beschränkt auf den Massenbereich um den Titandioxidpeak.

Danksagung

Eine Doktorarbeit ist nicht nur das Werk einer einzelnen Person. Auch wenn die geleistete schriftliche Ausarbeitung in Eigenregie erfolgt, mussten Experimente aufgebaut, Messungen durchgeführt und die Ergebnisse diskutiert werden. Neben den eigenen Fähigkeiten spielen daher das Umfeld und die Menschen darin eine große Rolle für das Gelingen der Arbeit. Ich bin dankbar, dass ich ein so tolles Umfeld haben darf und durfte. Ich danke allen, die mich auf diesem Weg unterstützt und begleitet haben. Mein Dank richtet sich insbesondere an:

- meine Chefin, Ausbilderin und Förderin Professorin Dr. Marika Schleberger, die mir im Rahmen der Promotion eine Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter innerhalb ihrer Arbeitsgruppe anbot, mir den finanziellen Spielraum zur Umsetzung der Experimente ermöglichte, mich bei der Präsentation der wissenschaftlichen Erkenntnisse anleitete, Hilfestellungen und konstruktive Kritik leistete und für ein durchweg menschliches und sehr kollegiales Umfeld innerhalb ihrer Arbeitsgruppe sorgte. Sie hat mir viele Reisen zu Konferenzen ermöglicht und mir das Vertrauen geschenkt, die Arbeitsgruppe dort zu vertreten.

Marika, in den anstrengenden Zeiten intensiven Arbeitens, gepaart mit einigen Rückschlägen, wie sie bei Strahlzeiten in Darmstadt häufiger vorkamen, konnte ich immer wieder neue positive und zielführende Impulse von dir erhalten und dadurch eine optimistische Grundeinstellung in Bezug auf die anliegenden Experimente erlernen. Du hast mir in vielen kleinen Gesprächen bei Frühstücksrunden, Finkenkrugbesuchen und Arbeitsgruppentreffen immer neue Denkanstöße gegeben, die nicht nur meine Arbeit, sondern auch mein ganzes sonstiges Denken und damit mein Leben beeinflusst haben.

Vielen herzlichen Dank dafür.

- Professor Dr. Andreas Wucher, der mir eine weitere Finanzierung meiner Stelle zusicherte und mich dadurch für die Mitarbeit in dem Projekt MeV-Sekundärteilchenmassenspektrometrie gewann. Er ermöglichte mir dadurch intensive Einblicke in eine mir nur flüchtig bekannte Analysemethode und den engeren Kontakt mit den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe, der zu einem wissenschaftlichen Gedankenaustausch und zu persönlichen Freundschaften führte.

Andreas, ich werde nie vergessen, wie wir zusammen mit Lars völlig übermüdet nach 14 Stunden Strahlzeit und einer vorher kurzen Nacht von wenigen Stunden Schlaf mal eben in einer Hauruckaktion die Bestrahlungskammer in Darmstadt umbauten und die eigentlich zum Schlafen vorgesehen sechs Stunden Strahlpause nutzten, um damit das Experiment in Darmstadt wieder zum Laufen zu bringen. Dadurch konnten wir alle geplanten Experimente zum Abschluss bringen und das trotz eines unbeabsichtigten Experimentes zur plastischen Verformung von Transferstäben mittels druckluftgetriebener Schieber.

Vielen Dank für diese stressige, aber rückblickend sehr befriedigende und lehrreiche Zeit.

- Dr. Henning Lebius, der sich bereit erklärt hat, diese Arbeit mit zu begutachten und als ein Experte, Ratgeber, Vermittler und Mitarbeiter immer wieder Hilfestellungen, Anregungen und gute Ideen in die Darmstadt-Projekte mit einbrachte.

Henning, diese zwei Zitate mit und über dich möchte ich hier verewigen: „Henning, kannst du nicht mal so tun, als ob Du was machst!“ (Aussage von einer nicht näher genannten Person zu Henning); „In der Zeit, in der Du annäherst, laufen andere Leute einen Halbmarathon.“ (Aussage von Henning zu meinen „Künsten“ beim Annähern der STM-Spitze).

- meine Kollegin Hanna Bukowska, die mit mir so manche Tag- und Nachtschicht am Experiment in Darmstadt verbracht hat, mit der ich viele Schrauben und Muttern bewegt habe, ich viele Diskussionen und anregende Gespräche führte und die mir durch manche Stunden der Mut-, Antriebs- und

Ideenlosigkeit hindurchgeholfen hat.

Hanna, wir mussten manches gemeinsam planen und umsetzen und dabei einige Hindernisse überwinden. Danke für deine aufrichtige Freundschaft, die sich durch das Studium bis zum heutigen Tag fortsetzt.

- meinem Kollegen Herrn Dr. Lars Breuer, mit dem ich in vielen Stunden das Flugzeitmassenspektrometer in Betrieb genommen habe.

Lars, wir haben Teile gefräst, Löcher gebohrt (und auch noch mal gebohrt), Vakuumteile geklebt und Laserspots gesucht, geschraubt, gebastelt und manche Rückschläge in Erfolge verwandelt.

Vielen Dank für deine fachliche Unterstützung und Anleitung im Darmstadtprojekt, die fachlichen Diskussionen, aber auch für die schönen Spielabende, die diese Zusammenarbeit mit sich brachten.

- meine Kollegen Dr. Daniel Severin, Dr. Markus Bender und Arne Siegmund, die die Experimente in Darmstadt ermöglichten und viele Stunden mit mir an der Anlage so mache Dinge auf- und abgebaut haben.

- meine Kollegen Dr. Thorsten Peters, Florian Weiß, Matthias Herder und Dr. Oliver Picht, die mit mir an der Anlage gearbeitet haben, manche Handreichung tätigten oder sich sonst in irgendeiner Form an den Projekten beteiligt haben.

- meine Kollegen innerhalb der Arbeitsgruppe, die mir stets mit Freundlichkeit und Respekt entgegengetreten sind. Vielen Dank für den Gedankenaustausch und fachlichen Diskussionen, für die Frühstücks- und Mittagspausen, Abende im Finkenkrug und Arbeitsgruppenausflüge. Danke Manuela Adam, Mourad El Kharrazi, Philipp Ernst, Christian Haake, Dr. Oliver Ochedowski, Roland Kozubek, Lara Bröckers, Dr. Sevilay Akcöltekin, Anke Hierzenberger, Valentin Sokolovsky, Dr. Miriam Klusmann, Dr. Benedikt Kleine-Bußmann, Gerrit Begal, Dr. Johannes Hopster und Axel Mühle.

- die vielen Mitarbeiter und Forscher an der GSI, die ich bei meinen Aufenthalten kennen lernte und die mich bei meiner Arbeit dort unterstützten, sei es die freundliche Begrüßung des Wachpersonal an der Pforte, der freundliche Umgang im Gästebüro, die Hilfsbereitschaft bei der Suche von Gegenständen oder für das einfache Vorbeischauen, ob alles in Ordnung ist. Vielen Dank an das Team um Frau Professorin Dr. Christina Trautmann, an das Team um Herrn Professor Dr. Wolfgang Bolse und an die vielen sonstigen Mitarbeiter an der GSI.
- meine Eltern Dieter und Gabriele Meinerzhagen, die mich in der gesamten Zeit meines Studiums und der Promotion unterstützten, motivierten, mir Stabilität in meinem Leben boten.
- meinen Freund und Lebensgefährten André Drever, der mir Freude, Zufriedenheit und Abwechslung vom Arbeitsleben bot und bietet und mein Leben dadurch vollumfänglich bereichert.
- meinen Bruder Julian, meine Tante Ingrid und die übrigen Familienmitglieder, die mir ebenso wie meine Eltern Unterstützung und Halt in meinem Leben gaben.
- meine Oma Dorothea Koch, die den Abschluss meiner Promotion leider nicht mehr miterleben konnte.
- meine Freunde Julia Nuy, Tim Knieper, Isabel Samulski, Matthias Buenger und Jola Dresler, die immer für mich da waren, wenn ich sie brauchte.
- das Bundesministerium für Bildung und Forschung, dass als Geldgeber die finanziellen Mittel den Projekten 05K10PGA und 05K13PG1 zur Verfügung stellte.

- die Universität Duisburg-Essen und die Fakultät für Physik, die durch den finanziellen Rahmen zur positiven Abwicklung der Projekte beitrugen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die benannten Hilfsmittel und Quellen verwendet wurden. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Die vorliegende Dissertation wurde ausschließlich in diesem Promotionsverfahren eingereicht.

Der angestrebte Doktorgrad ist gemäß § 1 Satz 2 der Promotionsordnung der eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Duisburg, den 21. Juni 2016

Florian Meinerzhagen